

镍铬基体上ZIF-8复合涂层的构筑及其对环境水体中多环芳烃的微萃取性能研究

霍彩霞¹, 刘海霞^{1,2*}, 刘芳¹, 梁敏娟¹, 张林河¹

(1. 兰州城市学院 化学工程学院, 甘肃 兰州 730070; 2. “城市环境污染控制”甘肃省高校省级重点实验室, 甘肃 兰州 730070)

摘要: 开发了一种新型固相微萃取纤维(SPME), 该纤维以机械强度高、柔韧性强、抗蚀性好且热稳定性优异的镍铬合金(NiCr)丝为基体, 通过原位生长法可控地制备了镍铬层状双氢氧化物纳米片(NiCr LDHs NSs)涂层, 再利用其表面丰富的活性位点, 成功将沸石咪唑骨架材料(ZIF-8)负载于NiCr LDHs NSs上, 最终得到ZIF-8功能化复合涂层纤维(NiCr@NiCr LDHs NSs@ZIF-8)。该纤维与高效液相色谱(HPLC)联用, 成功应用于环境水体中多环芳烃(PAHs)的高灵敏检测。优化了溶液pH值、离子强度、萃取温度、搅拌速率、萃取时间以及解吸时间对萃取效率的影响。结果表明, 所建方法对6种PAHs表现出较宽的线性范围(0.05~200 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), 良好的线性关系($r^2\geq 0.9937$), 较低的检出限(0.004~0.117 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)和定量下限(0.013~0.386 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), 单根纤维在日内和日间的相对标准偏差(RSD)分别为3.7%~4.6%和3.8%~5.7%, 不同批次纤维的RSD为5.1%~6.7%。实际样品的加标回收率为82.0%~112%, RSD为4.0%~7.0%($n=3$)。该方法制备简单、快速、回收率高, 可应用于环境水体中PAHs的富集检测。

关键词: 镍铬合金纤维; NiCr层状双氢氧化物; ZIF-8; 固相微萃取; 高效液相色谱; 多环芳烃

中图分类号: O657.7; X132 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-4957(2025)12-2470-08

Construction of ZIF-8 Composite Coating on Nichrome Alloy Substrate and Its Microextraction Performance for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Environmental Water

HUO Cai-xia¹, LIU Hai-xia^{1,2*}, LIU Fang¹, LIANG Min-juan¹, ZHANG Lin-he¹

(1. School of Chemical Engineering, Lanzhou City University, Lanzhou 730070, China; 2. Provincial Key Laboratory of Gansu Higher Education for City Environmental Pollution Control, Lanzhou 730070, China)

Abstract: Nichrome(NiCr) wire with strong mechanical properties, excellent flexibility, good corrosion resistance and high thermal stability was selected as a promising fiber substrate to replace the fragile fused-silica counterpart. The NiCr layered double hydroxide nanosheets(NiCr LDHs NSs) were in situ grown on the NiCr fiber substrate. Then, ZIF-8 was successfully loaded onto NiCr LDHs NSs by in situ growth due to the abundant active sites on the surface of NiCr LDHs NSs. Subsequently the extraction performance of the NiCr@NiCr LDHs NSs@ZIF-8 fiber was evaluated combined with HPLC method by using typical aromatic compounds PAHs, as model analytes. A series of experimental parameters including pH, ion strength, extraction temperature, stirring rate, extraction time and desorption time were optimized. Under the optimized conditions, the proposed method presented good determination coefficients($r^2\geq 0.9937$), wide linear ranges(0.05~200 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), low LODs(0.004~0.117 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) and LOQs(0.013~0.386 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$). In addition, RSDs of the proposed method with a single fiber for intra-day and inter-day analyses were 3.7%~4.6% and 3.8%~5.7%, respectively. RSDs of the proposed method with different fibers constructed in different batches were 5.1%~6.7%. In the case of real samples analyses, the spiked recoveries were 82.0%~112% with RSDs of 4.0%~7.0%($n=3$). The results show that this method can be successfully applied to the accurate and highly sensitive detection of PAHs in actual environmental water samples.

收稿日期: 2025-07-06; 修回日期: 2025-09-28

基金项目: 甘肃省高等学校科研项目(2025A-163); 兰州城市学院博士启动基金项目(LZCU-BS2024-07)

* 通讯作者: 刘海霞, 博士, 高级实验师, 研究方向: 环境分析化学, E-mail: lhxia2014@126.com

网络首发时间: 2025-11-03

Key words: nichrome fiber; NiCr layered double hydroxide; ZIF-8; solid phase microextraction; HPLC; polycyclic aromatic hydrocarbons

多环芳烃(PAHs)是一类由2个或多个芳香环组成的有机污染物,其主要来源于化石燃料的燃烧、石油泄漏和工业化生产^[1]。由于PAHs具有显著的毒性和潜在的致癌特性,已被欧盟委员会确定为优先检测的污染物^[2]。此类物质可通过自然或人为迁移到环境中造成水污染,但该类化合物常以微量或超微量的水平存在,常规的分析仪器很难对其进行直接、准确的检测,需要结合样品前处理技术进行富集。因此,发展高效、简易的样品前处理技术快速检测环境中痕量PAHs显得非常重要。

近年来,越来越多的新方法新技术被应用于水体中PAHs的前处理。目前报道的主要有微固相萃取(MSPE)、液相微萃取(LPME)、固相微萃取(SPME)、固相萃取(SPE)和注射器内液体微萃取(IS-LME)^[3-4]。其中,SPME集采样、富集、解吸和进样于一体,溶剂用量少或不用溶剂,兼具操作简便、富集因子高以及易与气相色谱(GC)、高效液相色谱(HPLC)、质谱(MS)、毛细管电泳(CE)等多种高效分离检测仪器联用的突出优点^[5],已被广泛应用于环境分析和药品检测等诸多领域,成为分析化学领域最具吸引力的样品前处理技术。

作为一类新型的SPME纤维涂层,层状双氢氧化物(LDHs)由于其可调控的内部结构、高的比表面积、丰富的金属离子位点和良好的耐水性能,已发展成为SPME中有前途的涂层材料^[6]。作为一类层状结构的2D无机纳米材料,LDHs主要由带正电荷的金属阳离子和层间阴离子或水分子构成,一般用通式 $[M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(\text{OH})_2]^{x+}(A^{n-})_{x/n}\cdot m\text{H}_2\text{O}$ 表示,其中 M^{2+} 和 M^{3+} 分别代表二价和三价金属阳离子, A^{n-} 和 m 分别为存在于层间电荷平衡的阴离子和水分子的数量。LDHs的典型特征是其层间阴离子可发生交换。为了拓宽LDHs的应用范围,可在LDHs中插入各种阴离子,包括有机分子或无机离子。一般来说,这些嵌入的分子可以赋予LDHs新的特征或增强其原有的性质^[7]。在此基础上,一些使用有机改性LDHs去除水中有机污染物的研究相继被报道。沸石咪唑基骨架(ZIFs)是利用过渡金属离子与咪唑配体结合制备的类沸石结构的金属有机骨架(MOFs)材料,具有热稳定性和化学稳定性好、比表面积高、孔道和孔结构易调控以及制备方法多且简单等优点^[8],已在样品前处理中表现出良好的应用潜力。作为典型的ZIFs材料,ZIF-8是由 Zn^{2+} 与2-甲基咪唑通过N-Zn键形成的多面体结构,近年来ZIF-8已被成功引入到SPME中,但大部分是通过物理粘附法将其固定在不锈钢丝上^[9]。该方法由于缺乏强有力的结合力,在多次使用过程中可能会导致涂层材料从基体上脱落,从而缩短纤维的使用寿命。而且涂层的厚度很难得到控制,进而影响纤维的重现性。

在SPME中,钛丝、铜丝、铝丝、不锈钢丝、镍钛合金丝等金属纤维因其具有良好的物理化学性能和极大的便利性,已被用作吸附材料原位生长的基体^[10-11]。镍铬合金(NiCr)丝作为一种市售且成本低的合金纤维,因其独特的耐腐蚀性、高的热稳定性、强的机械性能及优异的柔韧性在很多领域有着广泛应用,因此可尝试替代熔融石英纤维^[12-13]。目前报道的NiCr纤维在SPME中的应用主要通过引入外源吸附涂层,而未对NiCr纤维基体本身的处理进行深入研究。因此,本研究利用NiCr丝作为纤维基体,以自身Ni和Cr元素为金属源,在NiCr纤维基体上原位水热可控生长镍铬层状双氢氧化物纳米片(NiCr LDHs NSs),利用NiCr LDHs表面富有丰富活性位点的结构特点,将ZIF-8原位生长于基于NiCr基体构筑的NiCr LDHs NSs上,制备得到ZIF-8功能化复合镍铬层状双氢氧化物涂层(NiCr@NiCr LDHs NSs@ZIF-8),以提高对非极性污染物的萃取性能。将其与高效液相色谱(HPLC)联用,建立了环境水体中6种PAHs目标污染物的高效、灵敏、可靠的检测方法。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

LC-10A 高效液相色谱仪(日本 Shimadzu 公司),配紫外检测器; C_{18} 色谱柱(250 mm×4.6 mm, 5 μm , 美国 Diamonsil 公司)用于分离目标分析物;SPME-HPLC 接口(美国 Supelco 公司);Ultra Plus 型扫描电子显微镜(SEM, 德国 Zeiss 公司),附 Aztec-X-80 能量色散 X-射线光谱仪;优普超纯水制造系统(四川优普超纯科技有限公司);KQ-500De 型数控超声波清洗器(东莞市科桥超声设备有限公司);DF-101S 集热式恒温磁力搅拌器(郑州长城科工贸有限公司);真空干燥箱(上海一恒科学仪器有限公司);

PHS-3C型酸度计(上海仪电科学仪器股份有限公司);镍铬合金纤维(Ni/Cr, 80%/20%, ϕ 250 μm , 美国 Alfa Aesar 公司), 0.45 μm /0.22 μm 聚偏氟乙烯微孔膜(上海兴亚净化材料厂)。

氯化锌(99.95%)、甲酸钠(99.99%)、2-甲基咪唑(分析纯)购于上海麦克林生化科技有限公司;甲醇(色谱纯, 山东禹王实业有限公司);六水合硝酸锌(99.0%)、氯化钠(分析纯)购于国药集团化学试剂有限公司;丙酮和NaOH(分析纯, 天津光复科技公司); HNO_3 (分析纯, 烟台双双化工有限公司);酚类化合物(PCs): 2-氯苯酚(2-CP, 100%)、2,4-二氯苯酚(2,4-DCP, 99.8%)、2,6-二氯苯酚(2,6-DCP, 99%)、2,4,6-三氯苯酚(2,4,6-TCP, 99%)、5-氯-2-(2,4-二氯苯氧基)苯酚(TCS, 99.5%)、双酚A(BPA, 98%)和紫外线吸收剂(UVFs): 4-甲基亚苄基樟脑(MBC, 99%)、奥克立林(OC, 98%)、2-乙基己基4-(二甲基氨基)苯甲酸酯(OD-PABA, 97%)、4-甲氧基肉桂酸2-乙基己酯(EHMC, 98%)购于美国 AccuStandard 公司;菲(Phe, 99%)、荧蒽(Fla, 98%)、芘(Pyr, 99%)、蒽(Chr, 99%)、苯并[b]荧蒽(B[b]f, 99%)、苯并[a]芘(B[a]p, 98%), 均购于 Aldrich 公司。

1.2 NiCr 丝的预处理

分别用丙酮和超纯水将市售的NiCr丝超声清洗10 min, 然后在10%(体积分数)的 HNO_3 溶液中预处理30 min。随后用超纯水冲洗后, 立即将预处理的一端垂直插入装有NaOH和 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 混合溶液(摩尔比3:1)的Teflon内衬的反应釜中, 置于恒温干燥箱中于110 $^\circ\text{C}$ 热处理3 h。待反应釜自然冷却至室温后, 将所得纤维用超纯水反复冲洗, 自然干燥, 制得NiCr@NiCr LDHs NSs纤维。

1.3 ZIF-8的原位生长

在Kida等^[14]报道的水溶液中环境友好合成ZIF-8的实验基础上进行改进。将0.372 g六水合硝酸锌($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)和6.15 g 2-甲基咪唑(Hmim)分别溶于5 mL和45 mL超纯水中。随后, 在剧烈搅拌下将 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液迅速转移到Hmim溶液中。5 min后, 将处理好的NiCr@NiCr LDHs NSs纤维垂直插入混合溶液中, 在300 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的搅拌速率下室温反应3 h, 在纤维上和溶液中获得白色产物。用甲醇和超纯水反复冲洗所得纤维以消除未参与反应的前驱体, 并于80 $^\circ\text{C}$ 干燥8 h, 获得NiCr@NiCr LDHs NSs@ZIF-8纤维。

1.4 SPME-HPLC过程

将15 mL标准溶液(或水样)转移到一个20 mL样品瓶中。样品溶液的pH值和离子强度分别用Tris-HCl缓冲液和NaCl调节。然后将所制备的NiCr@NiCr LDHs NSs@ZIF-8纤维刺穿样品瓶的隔垫垂直插入溶液中, 采用恒温水浴法将温度控制在45 $^\circ\text{C}$, 在500 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的搅拌速率下萃取30 min后, 取出纤维并立即插入SPME-HPLC接口, 在流动相中进行静态解吸。解吸完成后, 将六通阀的位置从“Load”切换到“Inject”位置进行HPLC分析。对于目标分析物PAHs所用流动相为甲醇和水(体积比90:10), 检测波长为254 nm。每次萃取完成后, 将纤维在甲醇和超纯水中分别搅拌清洗5 min, 以消除萃取过程中可能存在的记忆效应。

1.5 水样的采集与处理

实验水样来自兰州不同地段的黄河水、当地污水处理厂的废水和雨水。采集的水样先用砂芯漏斗过滤悬浮颗粒物, 然后用0.22 μm 的微孔滤膜过滤。最后将处理好的实际水样储存在棕色试剂瓶中, 于4 $^\circ\text{C}$ 避光保存备用。

2 结果与讨论

2.1 NiCr LDHs NSs的原位生长及表征

2.1.1 形貌表征 首先研究了在110 $^\circ\text{C}$ 下反应3 h, NaOH与 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 的不同摩尔比(r)对NiCr纤维上构筑NiCr LDH NSs形态演变的影响。如图1A显示, $r=1:1$ 时, NiCr纤维基体表面由于发生了氧化而变得粗糙但未形成纳米片, 这是由于水热体系中NaOH和 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 完全发生了反应。 $r=2:1$ 时(图1B), 在NiCr纤维基体上生长的NiCr LDHs涂层呈现蜂窝状纳米结构。这可能是由于水热反应过程中缺乏足够的 OH^- 导致结晶度较差。 $r=3:1$ 时(图1C), 有序均匀的六边形NiCr LDHs NSs密集地生长在NiCr纤维基体上。而当 r 继续增加到4:1时(1D), 获得了更厚的NSAs, 但涂层形貌保持良好。由此可见, 适量的NaOH有利于在NiCr纤维基体上构建结构明确的NiCr LDHs NSs涂层。

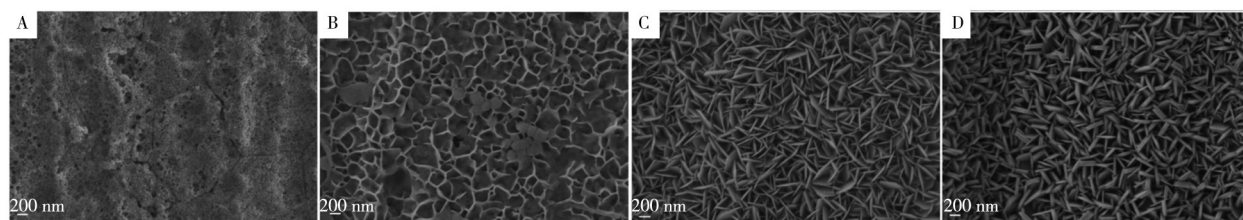


图 1 不同摩尔比的 NaOH 和 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液中制备的 NiCr LDHs NSs 涂层的 SEM 图

Fig. 1 SEM images of the NiCr LDHs NSs coatings constructed on the NiCr fiber substrate reaction under 110 °C for 3 h at $r=1:1$ (A), $2:1$ (B), $3:1$ (C), $4:1$ (D)

2.1.2 XPS 表征 采用 XPS 进一步研究了 NiCr LDHs NSs 中元素的化学组成和存在形式。对于 NiCr LDHs NSs 纤维,除了观察到 Ni、Cr 和 O 元素外,还检测到 S 元素(图 2A)。在 Ni 2p 的高分辨光谱中(图 2B),结合能为 856.4 eV 和 874.0 eV 的两个主峰分别归属于 Ni 2p_{3/2} 和 Ni 2p_{1/2},并且显示了典型的自旋能差为 17.8 eV 的两个卫星峰,其结合能分别为 879.9 eV 和 862.1 eV,表明 NiCr LDHs NSs 中存在 Ni(OH)₂^[15]。在 Cr 2p 光谱中(图 2C),位于 577.2 eV 和 586.7 eV 的两个峰分别归属于 Cr 2p_{3/2} 和 Cr 2p_{1/2}。Cr 2p_{3/2} 在 577.1 eV 和 Cr 2p_{1/2} 在 586.7 eV 的一组峰可归因于 Cr(OH)₃ 的形成;而 Cr 2p_{3/2} 在 578.9 eV 和 Cr 2p_{1/2} 在 588.4 eV 处的另一组峰可归因于氧化铬的形成^[16]。而在 O 1s 的光谱中(图 2D),位于 530.0、531.7、533.4 eV 处的 3 个峰分别归属于 M—O 键、O—H 和 S—O 键的典型特征峰^[17]。此外,在 S 2p 的光谱中(图 2E),位于 168.3 eV 和 169.5 eV 处的峰表明 LDHs 中存在 SO₄²⁻ 阴离子^[18]。上述结果为在含 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 的 NaOH 溶液中在 NiCr 纤维基体上原位构建 NiCr LDHs NSs 提供了强有力的支持,为后续在 NiCr LDHs NSs 上进一步构建功能化复合涂层奠定了基础。

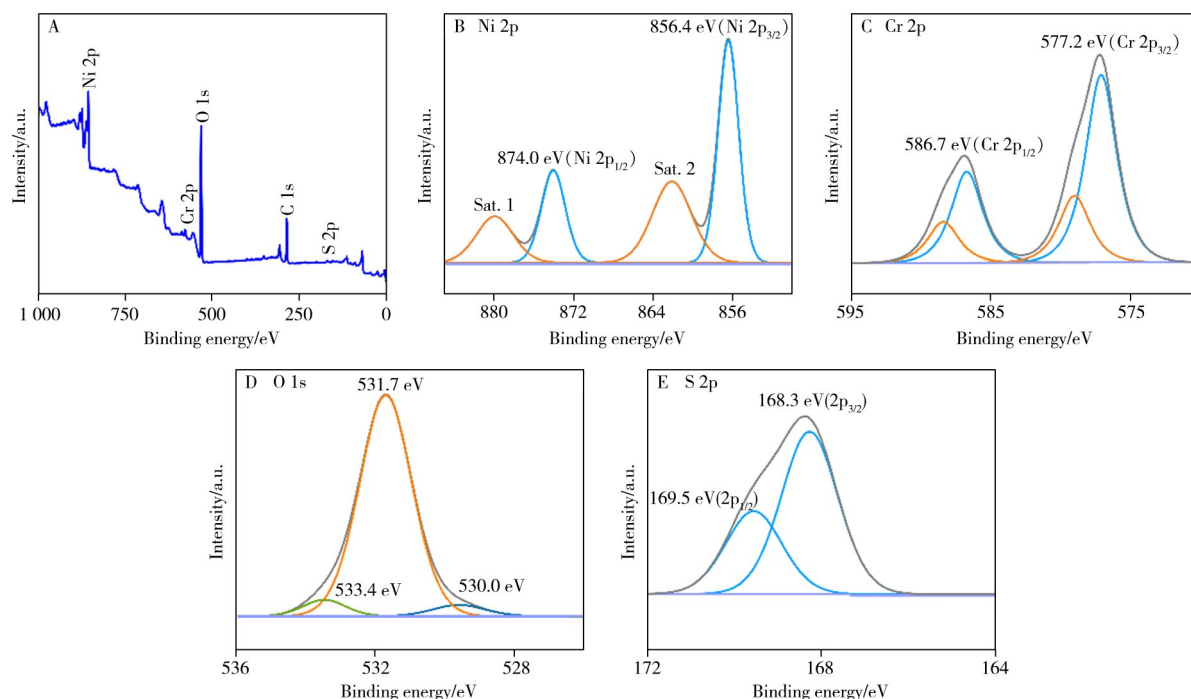


图 2 NiCr LDHs NSs 纤维的 XPS 全谱图(A)和 Ni 2p、Cr 2p、O 1s 和 S 2p 的高分辨率光谱图(B~E)

Fig. 2 XPS survey spectrum(A) and high-resolution XPS spectra(B~E) of the Ni 2p, Cr 2p, O 1s, and S 2p regions of the NiCr LDHs NSs fiber

2.2 NiCr@NiCr LDHs NSs@ZIF-8 纤维的组装及表征

图 3 显示了不同反应时间在 NiCr LDHs NSs 上组装的 ZIF-8 的 SEM 和 EDX 图。SEM 图表明随着反应时间从 1 h 增至 4 h(图 3A~D), ZIF-8 从 NiCr LDHs NSs 中开始生长(图 3C 插图),逐渐变得致密直至完全覆盖 NiCr LDHs NSs 缓冲层。由于 4 h 制备的 ZIF-8 将原有 NiCr LDHs NSs 的形貌完全覆盖,因此选择 3 h 制备的 NiCr@NiCr LDHs@ZIF-8 纤维进行后续表征。从 EDX 映射图像(图 3E)可以看出,纤维表面均匀分布 Ni、Cr、O、C、N 和 Zn 元素,表明 ZIF-8 纳米颗粒在 NiCr LDHs 缓冲层上成功制备。

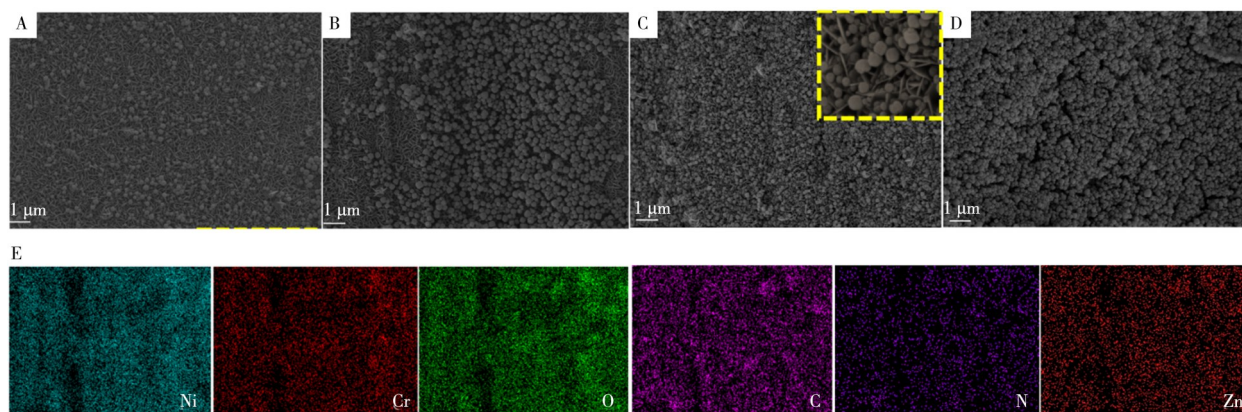


图3 不同时间构筑的NiCr LDHs@ZIF-8涂层的SEM图(A~D)和3 h对应的EDX映射图(E)

Fig. 3 SEM images(A~D) and EDX mapping(E) of the prepared NiCr LDHs@ZIF-8 coatings at different reaction time(A~D): 1, 2, 3 and 4 h, respectively

2.3 NiCr@NiCr LDHs NSs@ZIF-8 纤维对多环芳烃的萃取选择性

选择3类具有代表性的芳香族化合物酚类化合物(PCs)、紫外线吸收剂(UVFs)和多环芳烃(PAHs)为模型分析物,考察了NiCr@NiCr LDHs NSs@ZIF-8 纤维的抗干扰能力。如图4所示,纤维对非极性PAHs的萃取能力明显高于极性PCs和弱极性UVFs,可能是由于NiCr@NiCr LDHs NSs@ZIF-8 纤维表面金属阳离子与芳香 π 给体之间发生较强的相互作用^[19]。此外,ZIF-8调整了NiCr LDHs NSs 纤维涂层表面的亲水性,从而提高了对疏水性PAHs的萃取选择性。由此可见,NiCr@NiCr LDHs NSs@ZIF-8 纤维的双重协同作用使其对PAHs表现出更强的萃取能力、优异的选择性。因此,后续研究选择PAHs作为萃取分析物。

2.4 萃取及解吸条件的优化

为了获取NiCr@NiCr LDHs NSs@ZIF-8 纤维对6种PAHs的最佳萃取效率,在 $50 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的标准浓度水平下,采用“单次单因素”法对影响萃取效率的主要因素(样品溶液的pH值、离子强度、萃取温度、搅拌速率以及萃取和解吸时间)进行了优化。从图5A可见,最佳pH值为7.0。NaCl在0%~15%浓度范围时(图5B),萃取效率随着NaCl浓度的增加而增大,当NaCl浓度高于15%,萃取效率开始下降,这是因为盐析效应,在水样中加入盐可提高有机分析物的萃取效率。而当盐浓度过高时,将不利于分析物从溶液扩散到纤维涂层,黏度效应起主导作用^[20]。综合考虑,选取15%的NaCl浓度控制溶液的离子强度。由图5C可见,PAHs在45℃之前萃取效率增加,说明提高温度可以显著提升PAHs在水中的扩散速率,这是由于动力学效应起主导作用。温度继续升高时萃取效率反而降低,因为吸附属于放热过程,热力学效应起主导作用。故选择萃取温度为45℃。

在萃取过程中,搅拌有利于分析物的扩散。如图5D,在200~700 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 范围内,随着搅拌速率的增大,加快了目标分析物的扩散,涂层的萃取量增加。当搅拌速率超过500 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 时,萃取效率有所下降,这是因为过快的搅拌速率使溶液形成漩涡状,从而影响了纤维的萃取效率,因而选取500 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 作为最佳的搅拌速率。此外,萃取30 min后,PAHs在涂层和样品基质中的分配基本达到了平衡,并在甲醇/水(90:10)流动相中,3 min内可达到完全解吸。由此可见,由于NiCr@NiCr LDHs NSs@ZIF-8 纤维独特的双重结构形貌,与常用的PDMS和PDMS/DVB纤维相比,从本体溶液到纤维涂层的传质速度更快,萃取效率更高。

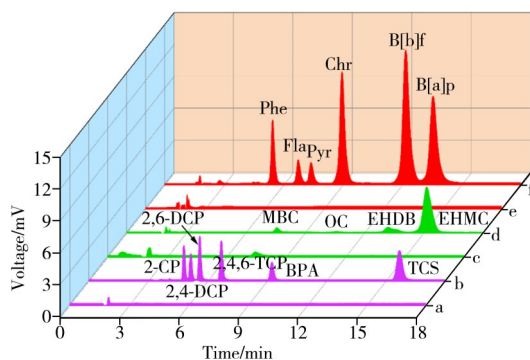


图4 NiCr@NiCr LDHs NSs@ZIF-8 纤维的萃取选择性:直接HPLC法萃取PCs(a)、UVFs(c)和PAHs(e)以及SPME/HPLC-UV法萃取PCs(b)、UVFs(d)和PAHs(f)

Fig. 4 Extraction selectivity of the NiCr@NiCr LDHs NSs@ZIF-8 fibers: direct HPLC for PCs(a), UVFs(c), and PAHs(e) as well as corresponding SPME/HPLC-UV for PCs(b), UVFs(d), and PAHs(f)

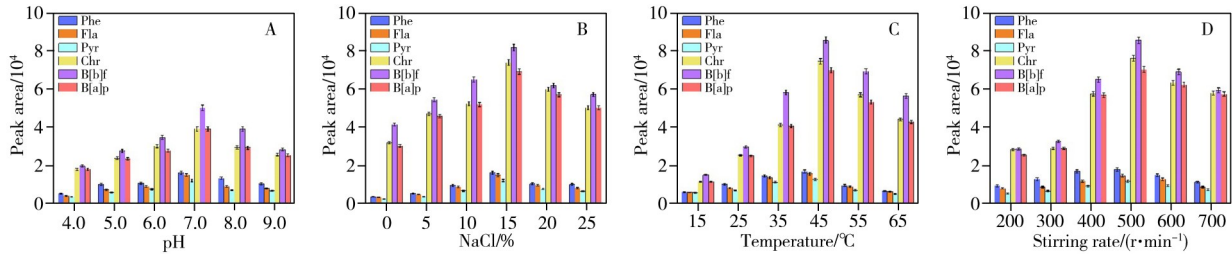


图5 pH值(A)、离子强度(B)、萃取温度(C)、搅拌速率(D)对PAHs萃取效率的影响

Fig. 5 Effect of pH(A), ionic strength(B), extraction temperature(C), stirring rate(D) on extraction efficiency of PAHs

2.5 方法验证

在优化的萃取条件下, 采用构建的 NiCr@NiCr LDHs NSs@ZIF-8 纤维与 SPME/HPLC-UV 联用法对 PAHs 富集和测定的分析性能进行了评价。配制质量浓度为 0.05、0.10、0.20、0.50、5.0、10.0、25、50、100、200 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的系列工作溶液检测 6 种 PAHs。表 1 结果表明, 所建方法具有良好的线性响应($r^2 \geq 0.9937$), Phe 的线性范围为 0.2~200 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, Fla 和 Pyr 的线性范围为 0.5~200 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, Chr、B[b]f 和 B[a]p 的线性范围为 0.05~200 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。此外, 该方法的检出限(LOD, $S/N=3$)和定量下限(LOQ, $S/N=10$)分别为 0.004~0.117 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 0.013~0.386 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。通过 5 次重复萃取考察了该方法的精密度, 单根纤维在日内和日间分析的相对标准偏差(RSD)分别为 3.7%~4.6% 和 3.8%~5.7%, 并用不同批次构建的纤维考察了其重现性, RSD 为 5.1%~6.7%, 表明构建的 NiCr@NiCr LDHs NSs@ZIF-8 纤维具有良好的重现性。

表 1 基于 NiCr@NiCr LDHs@ZIF-8 纤维与 SPME/HPLC-UV 法的分析参数($n=5$)Table 1 Analytical parameters of the proposed NiCr@NiCr LDHs@ZIF-8 fiber with SPME/HPLC-UV ($n=5$)

Analyte	Linear range/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	r^2	Recovery/%	RSD for single fiber repeatability		RSDs for fiber-to-fiber reproducibility/%	LOD/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	LOQ/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)
				Intra-day/%	Inter-day/%			
Phe	0.2~200	0.9937	97.6	4.0	5.2	5.1	0.054	0.178
Fla	0.5~200	0.9994	99.0	4.4	5.7	6.7	0.117	0.386
Pyr	0.5~200	0.9991	98.5	3.7	4.6	6.5	0.116	0.383
Chr	0.05~200	0.9996	102	4.4	5.3	5.5	0.017	0.057
B[b]f	0.05~200	0.9992	98.9	4.6	5.3	6.4	0.004	0.013
B[a]p	0.05~200	0.9995	99.8	4.1	3.8	5.9	0.014	0.048

2.6 纤维的稳定性

本研究中, NiCr@NiCr LDHs NSs@ZIF-8 纤维直接浸入水相进行富集处理, 并在流动相中进行后续解吸。因此, 研究该纤维在水相和流动相中的稳定性至关重要。实验发现, 该纤维经 160 次萃取-解吸循环后, 萃取效率无明显下降(图 6), 这是由于该纤维可将纳米多孔涂层的优良萃取性能与 NiCr 纤维的超高强度相结合, 从而表现出较高的耐水性和较长的使用寿命。

2.7 实际样品分析

在最佳实验条件下, 采用建立的方法对从当地不同区域采集的河水、湖水、污水及雨水样品中的痕量目标 PAHs 进行分析, 结果见表 2。将原水样分别加标至 0.5、5.0、10 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 6 种 PAHs 的回收率为 82.0%~112%, RSD 为 4.0%~7.0%, 其中图 7 为西沙大桥黄河水检测的典型色谱图。由此可见, 基于 NiCr@NiCr LDHs NSs@ZIF-8 纤维建立的 SPME/HPLC-UV 方法对实际水样中痕量 PAHs 的分析具有良好的选择性和灵敏性, 可获得满意的分析结果。

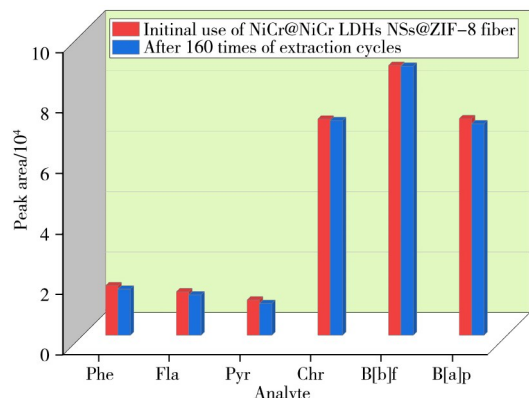


图 6 NiCr@NiCr LDHs NSs@ZIF-8 纤维初次和 160 次萃取-解吸循环后的 PAHs 萃取效率比较

Fig. 6 Comparison of the initial extraction efficiency of PAHs obtained by the NiCr@NiCr LDHs NSs@ZIF-8 fiber with that after 160 extraction-desorption cycles

表2 不同环境水样中 PAHs 的分析结果($n=3$)

Table 2 Analytical results of PAHs in different environmental water samples($n=3$)

Sample	Analyte	Original /($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	Spiked $0.5\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$			Spiked $5.0\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$			Spiked $10\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$		
			Detected /($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	Recovery /%	RSD /%	Detected /($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	Recovery /%	RSD /%	Detected /($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	Recovery /%	RSD /%
River water under Qilihe Bridge	Phe	—*	0.45	90.0	6.8	4.95	99.0	6.3	10.2	102	6.1
	Fla	—	0.42	84.0	6.7	4.78	95.6	6.1	9.72	97.2	6.1
	Pyr	—	0.48	96.0	5.8	5.02	100	5.2	9.69	96.9	5.3
	Chr	—	0.47	94.0	5.6	5.07	101	5.4	9.90	99.0	5.0
	B[b]f	—	0.46	92.0	5.9	4.90	98.0	5.5	9.58	95.8	6.4
	B[a]p	—	0.49	98.0	6.3	5.14	103	4.6	10.7	107	6.2
Lake water from Yantan Park	Phe	—	0.44	88.0	6.5	4.59	91.8	5.9	10.1	101	5.5
	Fla	—	0.48	96.0	6.9	5.02	100	5.5	9.60	96.2	5.7
	Pyr	—	0.43	86.0	5.7	4.92	98.4	6.1	9.30	93.3	4.7
	Chr	0.09	0.56	95.0	5.4	5.22	103	4.4	10.7	106	5.1
	B[b]f	—	0.49	98.0	4.9	6.98	101	5.8	11.1	93.1	6.6
	B[a]p	0.43	0.94	101	5.1	5.51	102	4.1	11.6	111	4.2
River water under Xisha Bridge	Phe	0.68	1.10	93.2	5.7	5.09	89.6	6.0	10.9	102	5.7
	Fla	0.24	0.68	91.9	6.2	4.98	95.0	5.5	9.98	97.5	5.4
	Pyr	0.75	1.17	93.6	6.8	5.25	91.3	5.7	10.9	101	5.7
	Chr	0.63	1.11	98.2	4.9	6.01	107	4.0	10.8	102	6.5
	B[b]f	0.84	1.21	90.3	5.8	5.72	98.0	6.2	10.9	101	4.1
	B[a]p	1.83	2.34	100	6.1	6.94	102	4.3	11.5	97.2	5.5
Effluent waste- water	Phe	1.55	2.05	97.6	5.9	6.78	104	5.7	11.3	97.8	5.7
	Fla	—	0.47	94.0	6.7	5.62	112	5.5	10.7	107	4.7
	Pyr	—	0.45	90.0	6.3	4.99	99.8	4.6	9.32	93.2	5.2
	Chr	0.69	1.16	97.5	5.7	5.55	97.5	5.6	11.5	108	6.1
	B[b]f	0.77	1.22	96.1	7.0	4.99	86.5	5.2	10.1	93.8	5.3
	B[a]p	1.08	1.45	91.8	6.8	5.98	98.4	6.4	11.6	105	4.8
Rain water	Phe	—	0.41	82.0	5.7	5.02	100	4.3	9.62	96.2	5.1
	Fla	—	0.46	92.0	6.3	4.67	93.4	5.4	9.98	99.8	6.7
	Pyr	—	0.48	96.0	5.9	5.13	103	5.2	10.1	101	5.3
	Chr	—	0.49	98.0	6.5	5.07	101	6.4	9.45	94.5	4.1
	B[b]f	0.98	1.42	95.9	4.9	6.35	106	4.5	11.7	107	5.9
	B[a]p	1.18	1.46	86.9	5.2	6.04	97.7	6.4	10.3	92.1	6.7

*not detected

2.8 与其它方法比较

本方法与其他文献报道的用于水体中 PAHs 富集测定的方法进行对比。从表 3 可以看出：本方法具有与文献相当或更短的萃取平衡时间^[21-27]，更低或可比的 LOD^[21-22, 27]，更长的使用寿命^[21-23, 26]，RSD 也低于部分文献方法^[21, 24]，这可能是由纤维的制备策略和独特的涂层形貌决定的。因此，该纤维适用于从环境水样中选择性富集和高灵敏检测目标 PAHs。

3 结 论

本文开发了一种在 NiCr 纤维基体上原位构筑功能化 NiCr LDHs NSs@ZIF-8 涂层的策略，成功制备了一种以 ZIF-8 功能化 NiCr LDHs NSs 为涂层的固相微萃取纤维 (NiCr@NiCr LDHs NSs@ZIF-8)，将该纤维结合 HPLC 建立了环境水体中 6 种 PAHs 的检测方法。本方法具有低的检出限 ($0.004\sim0.117\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)、良好的重现性 ($\text{RSD}\leq 7.0\%$) 和回收率 ($82.0\%\sim 112\%$)，可满足复杂基体中 PAHs 的检测要求。此外，NiCr 纤维的高机械强度和涂层与 NiCr 基体之间的结合力使得构建的纤维具有较长的使用寿命。本研究采用原位构筑理念，为在 NiCr 纤维基体上构筑新型 MOFs 基涂层提供了一种可行的策略。

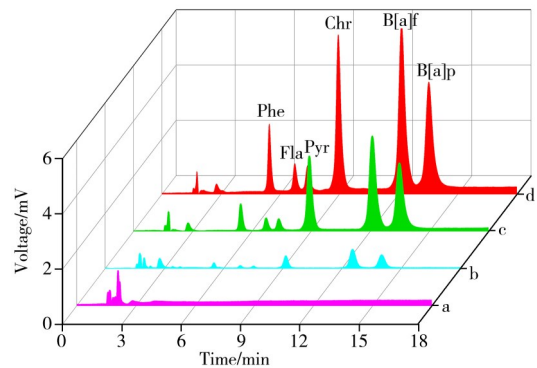


图7 西沙大桥黄河水直接 HPLC(a) 和 NiCr@NiCr LDHs NSs@ZIF-8-HPLC 加标 $0.5\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (b)、加标 $5.0\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (c) 和 $10\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (d) 测定的色谱图
Fig. 7 Chromatograms of river water under Xisha Bridge by direct HPLC(a) and NiCr@NiCr LDHs NSs@ZIF-8-HPLC analysis spiked with $0.5\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (b), $5.0\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (c) and $10\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (d)

表 3 本方法与其它方法的比较

Table 3 Comparison between the proposed method and other reported methods

Method	Extraction time/min	Linear range/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	LOD/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	RSD/%	Service life/times	Reference
AgNPs-SPME-GC-FID	60	2.0~300	0.6~14	7.4~22	150	[21]
UiO-66-SPME-GC-MS	30	0.001~5	0.28~0.60	1.3~10	90	[22]
TFPA-TAPP-COF-SPME-GC-FID	40	0.1~50	0.006~0.024	3.4~7.5	60	[23]
IW@NH ₂ -MIL88@COF-SPME-HPLC-UV	30	1~200	0.017~0.028	7.3~10.2	80	[24]
NiTi@NiTiONSs@Co@ZIF-67-C-SPME-HPLC-UV	35	0.05~100	0.005~0.042	2.4~9.1	180	[25]
Cu@MOF-SPME-GC-MS	40	0.01~100	0.0025~0.0034	5.1~8.4	70	[26]
NiTi@P-TiO ₂ NFs-SPME-HPLC-UV	45	0.05~200	0.009~0.132	4.78~7.38	240	[27]
NiCr@NiCr LDHs NSs@ZIF-8	30	0.05~200	0.004~0.117	4.0~7.0	160	This work

TFPA: tris (4-formyl phenyl) amine; TAPP: tetra(4-aminophenyl) porphyrin; IW: iron wire

参考文献:

- [1] Aguinaga N, Campillo N, Viñas P, Hernández-Córdoba M. *Anal. Chim. Acta*, **2007**, 596: 285-290.
- [2] King A J, Readman J W, Zhou J L. *Anal. Chim. Acta*, **2004**, 523: 259-267.
- [3] Liu H X, Yang C L, Rao H H, Liu F, Zhang L, Zhao G H. *J. Instrum. Anal.* (刘海霞, 杨彩玲, 饶红红, 刘芳, 张丽, 赵国虎. 分析测试学报), **2023**, 42(12): 1573-1579.
- [4] Huang P F, Kou H X, Wang X M, Zhou Z, Du X Z, Lu X Q. *Talanta*, **2021**, 227: 122149.
- [5] Piri-Moghadam H, Alam M N, Pawliszyn J. *Anal. Chim. Acta*, **2017**, 984: 42-65.
- [6] Tang S, Yao Y, Chen T Y, Kong D Z, Shen W, Lee H K. *Anal. Chim. Acta*, **2020**, 1103: 32-48.
- [7] Aghaziarati M, Yamini Y, Shamsayei M. *Talanta*, **2024**, 268: 125276.
- [8] Dai H, Yuan X Z, Jiang L B, Wang H, Zhang J, Zhang J J, Xiong T. *Coord. Chem. Rev.*, **2021**, 441: 213985.
- [9] Li Z, Zhou J B, Wang X, Zhao R S. *J. Instrum. Anal.* (李振, 周家斌, 王霞, 赵汝松. 分析测试学报), **2018**, 37(8): 871-878.
- [10] Du J L, Zhang R, Wang F F, Wang X M, Du X Z. *J. Chromatogr. A*, **2020**, 1618: 460855.
- [11] Abolghasemi M M, Piryaee M. *Microchem. J.*, **2021**, 164: 106078.
- [12] Mohammadi V, Saraji M, Jafari M T. *Microchim. Acta*, **2019**, 186: 1-9.
- [13] Reyes-Garcés N, Gionfriddo E, Gómez-Ríos G A, Alam M N, Boyacı E, Bojko B, Singh V, Grandy J, Pawliszyn J. *Anal. Chem.*, **2017**, 90: 302-360.
- [14] Kida K, Okita M, Fujita K, Tanaka S, Miyake Y. *CrystEngComm*, **2013**, 15(9): 1794-1801.
- [15] Padalkar N S, Sadavar S V, Shinde R B, Patil A S, Patil U M, Dhawale D S, Bulakhe R N, Kim H, Im H, Vinu A, Lokhande C D, Gunjekar J L. *J. Colloid Interface Sci.*, **2022**, 616: 548-559.
- [16] Chen Z, Deng H, Zhang M, Yang Z Y, Hu D, Wang Y C, Yan K. *Nanoscale Adv.*, **2020**, 2: 2099-2105.
- [17] Nie F, Li Z, Dai X P, Yin X L, Gan Y H, Yang Z H, Wu B Q, Ren Z T, Cao Y H, Song W Y. *Chem. Eng. J.*, **2022**, 431: 134080.
- [18] Jiang X X, Xue J Y, Zhao Z Y, Li C, Li F L, Cao C, Niu Z, Gu H W, Lang J P. *RSC Adv.*, **2020**, 10: 12145-12150.
- [19] Hu X R, Wang C H, Luo R, Liu C, Qi J W, Sun X Y, Shen J Y, Han W Q, Wang L J, Li J S. *Nanoscale*, **2019**, 11: 2805-2811.
- [20] Liu H X, Rao H H, Liu F, Zheng Y P, Jiang Y Q. *Chin. J. Anal. Chem.* (刘海霞, 饶红红, 刘芳, 郑艳萍, 姜永强. 分析化学), **2025**, 53(3): 481-491.
- [21] Gutiérrez-Serpa A, Napolitano-Tabares P I, Pino V, Jiménez-Moreno F, Jiménez-Abizanda A I. *Microchim. Acta*, **2018**, 185: 341.
- [22] Gao J, Huang C H, Lin Y F, Tong P, Zhang L. *J. Chromatogr. A*, **2016**, 1436: 1-8.
- [23] Tian Y, Hou Y X, Yu Q, Wang X H, Tian M K. *J. Sep. Sci.*, **2020**, 43: 896-904.
- [24] Xu L, Hu W, Wu F S, Zhang J. *Talanta*, **2023**, 264: 124732.
- [25] Du J L, Zhang R, Wang F F, Wang X M, Du X Z. *J. Chromatogr. A*, **2020**, 1618: 460855.
- [26] Abolghasemi M M, Piryaee M. *Microchem. J.*, **2021**, 164: 106078.
- [27] Chang N, Kang J Y, Wang F F, Liu H X, Wang X M, Du X Z. *Anal. Chim. Acta*, **2022**, 1208: 339808.

(责任编辑: 丁 岩)