

研究报告

氧化石墨烯接枝硅胶整体柱制备及在多环芳烃检测中的应用

冯勇^{1,2} 彭传云² 张少文^{*2} 高亚辉² 杨瑞先² 刘慧宏^{*1}¹(武汉纺织大学 化学与化工学院, 武汉 430200) ²(洛阳理工学院 环境工程与化学学院, 洛阳 471023)

摘 要 多环芳烃(Polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)是优先控制环境污染物。本研究通过酰胺化反应将氧化石墨烯(Graphene Oxide, GO)接枝到自制的氨基化硅胶整体柱表面,制得 GO 接枝硅胶整体柱,利用扫描电镜、元素分析和拉曼光谱对其进行表征分析。以此为固相微萃取柱,在优化的实验条件下,考察了其典型 PAHs 的萃取富集性能。整体柱对芘(Pyr)、苯并[a]芘(BaP)和二苯并[a,h]蒽(DahA)的富集倍数分别达到了 78.5、98.2 和 102.4,GO 与 PAHs 之间的 π - π 堆积作用和疏水作用使整体柱对典型 PAHs 表现出较强的富集能力。结合高效液相色谱-紫外检测装置建立了 PAHs 定量方法,检出限($S/N=3$)为 0.02 ~ 0.11 $\mu\text{g/L}$,定量限($S/N=10$)为 0.07 ~ 0.36 $\mu\text{g/L}$,9 种 PAHs 在 0.1 ~ 150 $\mu\text{g/L}$ 的浓度范围内线性关系良好($R^2 \geq 0.9947$)。香烟烟气、焦化厂废水、大气颗粒物等实际样品中 PAHs 加标回收率为 81.5% ~ 107.8%,相对标准偏差为 1.0% ~ 6.5% ($n=3$)。本方法准确灵敏、简便可靠,可用于实际样品 PAHs 的检测。

关键词 氧化石墨烯; 硅胶整体柱; 固相微萃取; 多环芳烃

1 引言

多环芳烃(Polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)是一类持久性有机污染物,分子结构中含有两个或多个芳环,在环境等介质中广泛存在,具有致癌、致畸、致突变效应,芳环数越多,毒性越强,属于优先控制环境污染物^[1~3]。因此,开发简单、快速、灵敏的 PAHs 的检测方法,对于环境监测和治理具有重要意义。目前,PAHs 的检测方法有高效液相色谱法(HPLC)、气相色谱法(GC)、气相色谱-质谱联用法(GC-MS)和荧光法(FL)等,其中 HPLC 法快速、灵敏度较高,且不受 PAHs 稳定性、挥发性影响,具有广泛的适用性^[4]。实际样品中 PAHs 的含量通常为痕量或超痕量水平,且样品基质复杂^[5]。为实现准确可靠的检测,有效的萃取富集等前处理是关键。常用的 PAHs 样品前处理方法有索氏抽提、液液萃取、固相萃取和固相微萃取(Solid phase microextraction, SPME)等^[6~10],其中,SPME 具有操作简单、有机试剂用量少和萃取效率高等优点,在废水、食品、大气等样品的 PAHs 检测中有良好的应用前景^[10~13]。整体柱作为一种常用的固相微萃取介质,拥有通透性好、比表面积大且材料易被修饰等优势^[14]。Zhou 等^[15]制备了聚(甲基丙烯酸丁酯-乙二醇二甲基丙烯酸酯)/纳米介孔二氧化硅杂化整体柱,用于水样中 PAHs 富集,结合高效液相色谱-紫外检测(HPLC-UV)实现了对荧蒽的检测,检出限为 10 $\mu\text{g/L}$ 。Zheng 等^[16]制备了辛基修饰硅胶杂化整体柱,建立了对联苯、芘、菲和荧蒽 4 种 PAHs 的检测方法,检出限为 2.4 ~ 8.1 $\mu\text{g/L}$ 。本课题组前期工作中,利用叠氮-端基炔点击反应在硅胶整体柱表面引入三唑环和 C_6 ^[17]及 C_{12} ^[18]基团,建立了对 16 种 PAHs 的分析方法,检出限分别为 0.08 ~ 3.72 $\mu\text{g/L}$ 和 0.04 ~ 1.51 $\mu\text{g/L}$ 。上述的结果表明,固相微萃取中,整体柱介质具有良好的萃取性能。

研究发现,碳基纳米材料如碳纳米管、石墨烯等具有较大的比表面积,对 PAHs 有较好的萃取富集作用^[19~21]。氧化石墨烯(Graphene oxide, GO)是一种具有二维空间结构,且含有丰富的羧基、羟基等官能团的碳基纳米材料^[22~24],可通过共价或非共价方式修饰到介质表面,改善萃取材料富集性能^[25~27]。Han 等^[28]制备了 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}$ 复合材料用于环境水样中 PAHs 的富集,检出限达到 0.09 ~ 0.19 $\mu\text{g/L}$,GO 与 PAHs 间的 π - π 堆积和疏水作用显著提高了材料的萃取富集性能。将 GO 接枝到硅胶整体柱,有利

2019-02-11 收稿; 2019-04-27 接受

本文系国家自然科学基金项目(No. 31500008)、河南省科技发展计划项目(No. 1223041346)、河南省基础前沿技术研究项目(No. 162300410017)和河南省产学研合作项目(No. 152107000090)资助

* E-mail: zhsw155@163.com; huihongliu@126.com

于发挥 GO 的结构特点和整体柱萃取介质的优势,实现对痕量 PAHs 有效富集。

本研究通过酰胺化反应将 GO 接枝到制备的氨基化硅胶整体柱表面,制得 GO 接枝硅胶整体柱。以此为固相微萃取介质,研究了 GO 对 PAHs 的萃取性能及作用机制。结合 HPLC-UV,建立了 PAHs 的定量分析方法,并用于实际样品中 PAHs 的检测。

2 实验部分

2.1 仪器、试剂与材料

安捷伦 1260 Infinity 高效液相色谱仪(美国安捷伦科技有限公司);傅里叶变换红外光谱仪(美国赛默飞公司);SU 8000 型扫描电子显微镜(日立高新技术公司);HR 800 型高分辨显微拉曼光谱仪(法国 Jobin Yvon 公司);VARI0 EL cube 有机元素分析仪(德国 Elementar 公司);注射泵(中国兰格恒流泵有限公司);熔融石英毛细管(530 μm I.D,河北永年锐沣色谱器件公司)。

四甲氧基硅烷(TMOS,98%)、氨丙基三甲氧基硅烷(APTMS,98%)(武汉大学有机硅新材料公司);石墨粉(德恩化学试剂有限公司);聚乙二醇(PEG,MW=10000)、尿素(Urea)、甲醇、乙醇(国药集团化学试剂有限公司);30% H_2O_2 (分析纯)。芘(Pyr)、苯并[a]芘(BaP)、二苯并[a,h]蒽(DahA)、PAHs 混合标准样品(芘(Pyr)99.3 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、苯并[a]蒽(BaA)106.5 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、(Chr)106.4 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、苯并[b]荧蒽(BbF)217.4 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、苯并[k]荧蒽(BkF)107.8 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、苯并[a]芘(BaP)111.5 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、茚并[1,2,3-cd]芘(Inp)213.4 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、二苯并[a,h]蒽(DahA)201.9 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 和苯并[g,h,i]花(BghiA)107.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$),均购自美国 SUPELCO 公司。实验用水为去离子水。

2.2 GO 接枝硅胶整体柱制备

2.2.1 GO 制备 采用改进的 Hummers 法^[29]制备 GO。具体如下:在 1.0 g 石墨粉中加入 H_2SO_4 - H_3PO_4 (9:1, V/V)混合酸 134 mL,机械搅拌下缓慢加入 6.0 g KMnO_4 ,50℃油浴反应 30 h。反应结束后,冷却至室温,倒入 150 mL 冰水中,滴加 8 mL 30% H_2O_2 。依次用 10% HCl、无水乙醇、去离子水洗至中性,烘干后去离子水中超声分散,得 GO 水分散液。

2.2.2 GO 接枝硅胶整体柱制备 (1)毛细管预处理 先用 1 mol/L NaOH 活化毛细管柱,然后依次用 0.1 mol/L HCl、去离子水冲洗至中性,氮气吹干,备用。(2)硅胶整体柱制备^[30] 取 0.90 mL TMOS、0.10 g PEG 和 0.22 g Urea 与 2 mL 0.01 mol/L HAc 混合,冰浴搅拌至澄清透明,超声脱气后,注入长 8 cm 的预处理毛细管中,封端后,40℃陈化 20 h,再升温至 75℃保持 3 h,制得溶胶-凝胶整体柱,用去离子水和甲醇依次冲洗除杂。(3)氨基修饰^[31] 将 1 mL 氨基供体试剂 APTMS 甲醇溶液(30%, V/V)以 50 $\mu\text{L}/\text{min}$ 的速率注入硅胶整体柱,封端后,70℃反应 6 h,得到氨基化硅胶整体柱,甲醇冲洗除杂,备用。(4)GO 接枝^[32] 将 0.02 mg/mL 的 GO 水分散液 1 mL 以 30 $\mu\text{L}/\text{min}$ 的速率注入氨基化硅胶整体柱,封端后 40℃反应 6 h,通过酰胺化反应制得 GO 接枝硅胶整体柱,之后依次用去离子水、甲醇冲洗,去除未反应的 GO。

2.3 标准溶液配制

准确称取 Pyr、BaP、DahA 标准品各 0.01 g,甲醇溶解并定容至 100 mL;取 PAHs 混合标样 1 mL,以甲醇稀释并定容至 100 mL。用甲醇-水(1:9, V/V)逐级稀释配制系列标准溶液,4℃密封保存备用。

2.4 固相微萃取步骤

以 GO 接枝硅胶整体柱为固相微萃取介质,截取 5 cm 长粘接到注射器针头,以注射泵驱动建立固相微萃取装置。优化后萃取步骤:首先用 1 mL 甲醇活化整体柱,流速 100 $\mu\text{L}/\text{min}$;然后取 1 mL 样品溶液,在流速 50 $\mu\text{L}/\text{min}$ 下进行萃取富集; N_2 吹扫后以丙酮为解析剂,解析速度 20 $\mu\text{L}/\text{min}$,收集前 10 μL 解析液进行液相色谱分析。萃取耗时约 30.5 min。

2.5 色谱条件

色谱柱:SUPELCOSIL LC-PAHs 专用柱(25 cm×4.6 mm,5 μm),柱温:30℃,流速:1.0 mL/min,紫外波长:254 nm;进样量:10 μL ;流动相 A 为甲醇,B 为水;梯度洗脱:0~5 min,80% A;5~35 min,100% A。

2.6 样品采集及处理

2.6.1 样品采集 ①香烟烟气: 不同品牌香烟购自超市(编号 S1、S2); ②焦化厂废水: 分别取自焦化厂的进水口(编号 S3、S4)、煤焦池(编号 S5、S6)、出水口(编号 S7、S8), 共 6 个样品; ③大气颗粒物: 按国标^[33]中方法采集本地不同采样点的秋季(编号 S9 ~ S14)、冬季(编号 S15 ~ S20)大气颗粒物样品共计 12 个。

2.6.2 样品处理 ①香烟烟气: 使用自制香烟烟气收集装置, 丙酮吸收气雾, 吸收液氮气吹干后, 用甲醇-水(1:9, V/V)超声溶解, 过 0.45 μm 滤膜; ②焦化厂废水: 样品经 0.45 μm 滤膜过滤, 按甲醇-水 = 1:9(V/V)的比例稀释; ③大气颗粒物: PAHs 提取按照国标^[33]中前处理方法进行, 提取液氮气吹干后, 用甲醇-水(1:9, V/V)超声溶解; 所有溶液在 4℃ 密封保存, 备用。

3 结果与讨论

3.1 GO 表征

通过 FT-IR 对制备的 GO 进行了表征(图 1)。3420 cm^{-1} 处的吸收峰归属于 $-\text{OH}$ 的伸缩振动, 2921 cm^{-1} 处吸收峰归属于 $-\text{CH}_2$ 的伸缩振动, 1734 cm^{-1} 处吸收峰为羧基中 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动, 1366 cm^{-1} 处吸收峰为 $\text{C}-\text{O}$ 的变形振动, 1228 和 1053 cm^{-1} 处吸收峰分别为 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 的反对称伸缩振动和对称伸缩振动, 表明制备的 GO 含有 $-\text{COOH}$ 、 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 等基团, 与文献[29]描述一致。

图 2 中(a)和(b)分别为原料石墨和产物 GO 的拉曼光谱图, 石墨经氧化后, D 峰(1350 cm^{-1})、G 峰(1600 cm^{-1})比值明显增大, 表明石墨已被氧化, 与红外光谱表征结果相吻合。

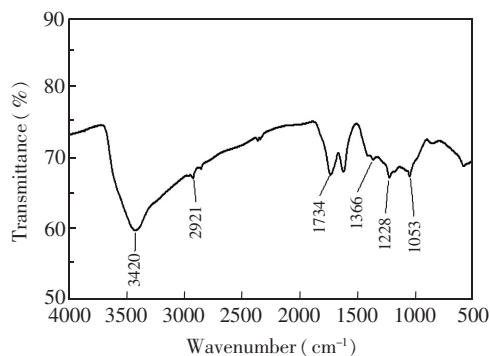


图 1 氧化石墨烯(GO)红外光谱图

Fig. 1 Fourier transform-infrared (FT-IR) spectrum of graphene oxide (GO)

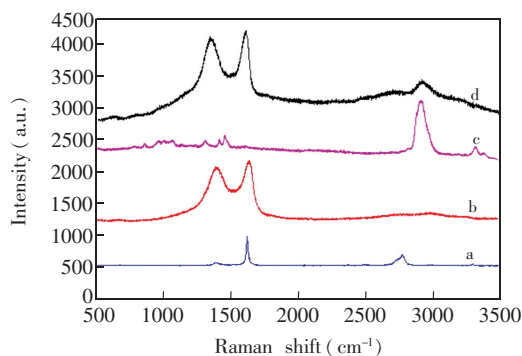


图 2 (a)石墨、(b)GO、(c)氨基化硅胶整体柱和(d)GO 接枝硅胶整体柱的拉曼光谱图

Fig. 2 Raman spectra of (a) graphite, (b) GO, (c) aminated silica monolith and (d) GO grafted silica monolith

3.2 GO 接枝硅胶整体柱制备条件优化

GO 接枝硅胶整体柱制备过程如图 3 所示。首先采用溶胶-凝胶法, 通过优化 TMOS、PEG、Urea 和 HAac 配比, 控制反应条件, 制备硅胶整体柱; 然后以 APTMS 为氨基供体试剂, 与硅胶整体柱羟基通过脱水缩合反应引入氨基, 利用 GO 表面的羧基与整体柱表面氨基间的酰胺化反应将 GO 接枝到硅胶整体柱。

GO 接枝程度影响整体柱萃取性能。考察了反应时间、温度和 GO 浓度等对 GO 接枝反应的影响。选取 0.1 $\mu\text{g/mL}$ Pyr、0.1 $\mu\text{g/mL}$ BaP、0.1 $\mu\text{g/mL}$ DahA 为分析对象, 以萃取后样品色谱峰面积为依据对整体柱萃取性能进行评价。

延长反应时间有利于提高 GO 接枝率。分别选取了反应时间为 1、3、6 和 10 h 制备的整体柱, 考察其对 Pyr、BaP、DahA 的萃取富集情况, 结果见图 4。随着反应时间延长, GO 接枝率增加, 整体柱对 PAHs 萃取峰面积逐步增加, 萃取性能提升。当反应时间达到 6 h 时, 萃取 PAHs 的峰面积最大, 继续延长时间, 无明显变化。因此, 选择 GO 接枝反应时间为 6 h。

提高 GO 浓度有助于增加硅胶整体柱表面 GO 的接枝量。分别选取 GO 浓度为 0.01、0.02 和

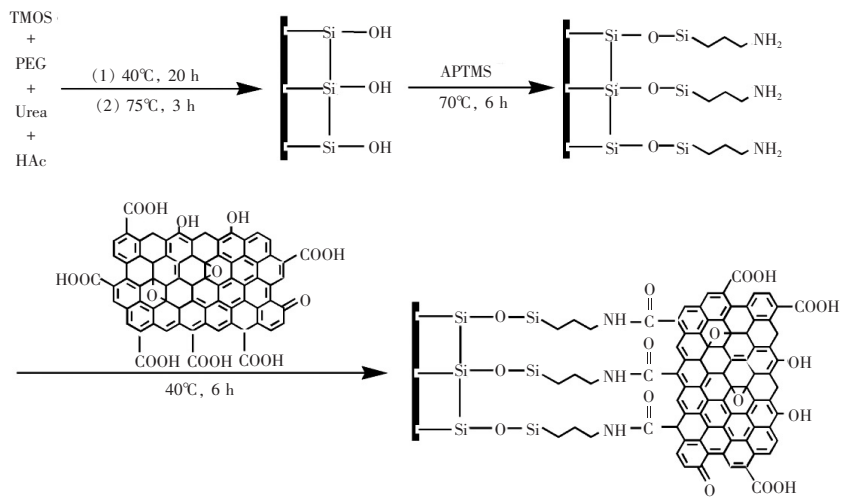


图 3 GO 接枝硅胶整体柱的制备

Fig. 3 Preparation of GO grafted silica monolith

TMOS: Tetramethoxysilane; PEG: Polyethylene glycol; APTMS: Aminopropyltrimethoxysilane

0.03 mg/mL 制备 GO 接枝硅胶整体柱, 对典型 PAHs 萃取性能见图 5。结果表明, 与未接枝 (GO, 0 mg/mL) 的空白硅胶整体柱相比, 接枝 GO 的整体柱萃取性能具有显著提升; 当 GO 浓度为 0.02 mg/mL 时, 整体柱对 Pyr、BaP、DahA 萃取性能最佳。GO 接枝的硅胶整体柱对典型 PAHs 有较强的萃取富集能力。

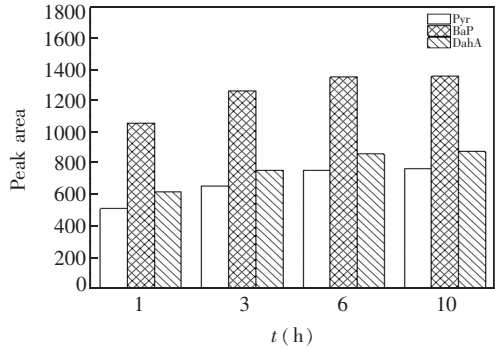


图 4 反应时间对整体柱萃取性能的影响

Fig. 4 Effect of reaction time on extraction performance of monolith

Pyr: pyrene; BaP: benzo [a] pyrene; DahA: dibenzo [a, h] anthracene

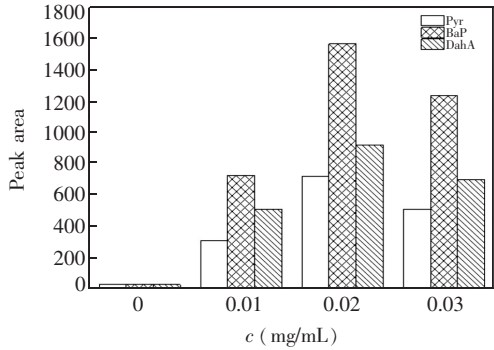


图 5 GO 浓度对整体柱萃取性能的影响

Fig. 5 Effect of GO concentration on extraction performance of monolith

考察了不同反应温度 (40℃、50℃、60℃、70℃) 下制备的 GO 接枝硅胶整体柱的萃取性能。结果表明, 温度对接枝反应没有明显影响。考虑到实际操作, 选择反应温度为 40℃。

3.3 GO 接枝硅胶整体柱表征

截取适当长度的整体柱, 通过扫描电镜 (SEM) 对其形貌进行考察。如 GO 接枝硅胶整体柱横截面与局部 SEM 图 (图 6A 和 6B) 所示, 柱体与管壁结合紧密, 截面孔径均匀, 结构清晰, 通透性良好; 由 GO 接枝硅胶整体柱前后的 SEM 图 (图 6C 和 6D) 可见, 接枝后整体柱材料表面出现大量褶皱, 说明 GO 已成功接枝于硅胶整体柱。

用干净的铜丝将整体柱材料从毛细管中取出, 进行元素分析和拉曼光谱分析。结果表明, GO 接枝后, 整体柱总 C 含量从 11.9% 上升到 13.2%, 总 N 含量从 3.3% 下降到 3.1%, 总 H 含量从 3.3% 上升到 3.8%, 表明 GO 已接枝于硅胶整体柱。

拉曼光谱分析结果(图 2c 和 2d)表明,GO 接枝后,在 1350 和 1600 cm^{-1} 出现了两个明显的吸收峰,分别为 GO 的特征峰 D 峰和 G 峰,进一步表明 GO 已成功接枝于硅胶整体柱。

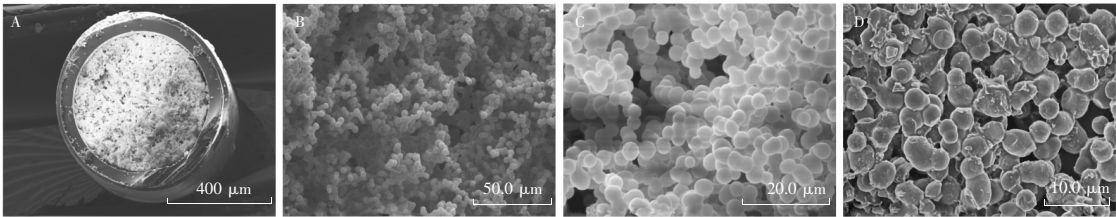


图 6 GO 接枝硅胶整体柱横截面(A)和局部(B)以及 GO 接枝前(C)后(D)的扫描电镜图
Fig. 6 Scanning electron microscopy (SEM) images of cross section (A) and partial (B) of GO grafted silica monolith; monolith before (C) and after (D) graft of GO

3.4 萃取性能评价

以 GO 接枝硅胶整体柱对典型 PAHs 的富集倍数为指标评价其萃取性能。富集倍数^[18]是指萃取后溶液中分析物的质量浓度与萃取前溶液中质量浓度的比值。以 GO 接枝硅胶整体柱为 SPME 介质,分别对 1 mL Pyr、BaP、DahA (0.01 $\mu\text{g/mL}$)标准溶液进行萃取分析,每个样品平行测定 3 次。实验结果表明,整体柱对 Pyr、BaP、DahA 的富集倍数分别达到 78.5、98.2、102.4 ($n=3$)。随着分子量(Pyr、BaP、DahA 分别为 202、252、278)增加,GO 与 PAHs 间疏水作用增强,同时在 Pyr、BaP、DahA 结构中含有 4~5 个芳环,GO 与 PAHs 间存在较强的 π - π 堆积作用,使得 GO 接枝硅胶整体柱对典型 PAHs 表现出较优异的萃取性能。

3.5 定量分析方法的考察

以 GO 接枝硅胶整体柱为 SPME 介质,结合 HPLC-UV,建立了 PAHs 的定量分析方法。对 0.1~150 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内的 PAHs 系列标准溶液进行分析。浓度为横坐标,萃取后样品色谱峰面积为纵坐标进行线性回归分析,9 种 PAHs 的回归方程、线性范围、检出限(LOD, $S/N=3$)和定量限(LOQ, $S/N=10$)见表 1。相关系数 $R^2 \geq 0.9947$,检出限在 0.02~0.11 $\mu\text{g/L}$ 之间,定量限在 0.07~0.36 $\mu\text{g/L}$ 之间。图 7 为 9 种 PAHs 混合标样直接进样(a)与萃取后进样(b)色谱图。

表 1 9 种 PAHs 的标准曲线方程、相关系数、线性范围、检出限和量限
Table 1 Regression equation, correlation coefficient, linear range, limit of detection (LOD) and limit of quantification (LOQ) for the 9 kinds of PAHs

多环芳烃 PAHs	回归方程 Regression equation	相关系数 Correlation coefficient (R^2)	线性范围 Linear range ($\mu\text{g/L}$)	检出限 LOD ($\mu\text{g/L}$)	定量限 LOQ ($\mu\text{g/L}$)
苊 Pyrene (Pyr)	$y=2.4182x-0.1853$	0.9992	0.3~100	0.08	0.25
苯并[a]蒽 Benzo[a]anthracene (BaA)	$y=6.5954x-1.3428$	0.9969	0.3~150	0.08	0.26
Chrysene (Chr)	$y=11.8399x-0.2837$	0.9991	0.2~100	0.06	0.20
苯并[b]荧蒽 Benzo[b]fluoranthene (BbF)	$y=8.1144x-4.2007$	0.9974	0.2~150	0.06	0.20
苯并[k]荧蒽 Benzo[k]fluoranthene (BkF)	$y=6.1602x-7.3653$	0.9964	0.4~150	0.11	0.36
苯并[a]苊 Benzo[a]pyrene (BaP)	$y=8.2207x-1.9801$	0.9974	0.1~150	0.02	0.07
茚并[1,2,3-cd]苊 Indeno[1,2,3-cd]pyrene (Inp)	$y=1.7512x+1.8005$	0.9967	0.2~150	0.05	0.16
二苯并[a,h]蒽 Dibenzo[a,h]anthracene (DahA)	$y=4.0194x-5.6137$	0.9947	0.2~100	0.06	0.20
苯并[g,h,i]苊 Benzo[g,h,i]perylene (BghiA)	$y=9.1931x-6.9040$	0.9969	0.3~100	0.10	0.30

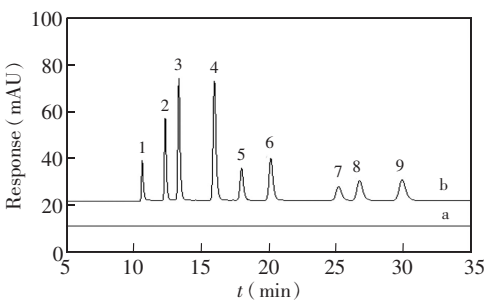


图 7 9 种 PAHs 混合标样萃取前(a)后(b)色谱图
Fig. 7 Chromatogram of 9 PAHs standard mixed liquor before (a) and after (b) extraction
1-Pyr; 2-BaA; 3-Chr; 4-BbF; 5-BkF; 6-BaP; 7-DahA; 8-BghiA; 9-InP.

表 2 列举了近年以固相萃取技术为基础建立的 PAHs 检测方法。与已报道的 HPLC-UV 检测 PAHs 方法相比,本方法对典型 PAHs 的富集能力较强,检出限更低,与 HPLC-FLD 等方法检出限相近。

表 2 本方法与文献方法性能对比

Table 2 Comparison of performance of this method with literature methods

萃取介质 Extraction medium	多环芳烃 PAHs	实际样品 Real sample	检出限 LOD	定量限 LOQ	检测方法 Detection method	参考文献 Ref.
C ₁₈ - 二氧化硅填充柱 C ₁₈ -silica packed column	BaA, BbF, BkF, BaP	牛组织 Bovine tissues	0.012 ng/g	—	HPLC-FLD	[11]
磁性纳米粒子 Magnetic nanocomposites	Ace Flu, Phe, Fla, Pyr	大米 Rice	0.01 ~0.18 μg/kg	—	GC-FID	[12]
商品化分子印迹材料 Commercialization molecularly imprinted material	BaA, BaP, BbFA, BkFA, BghiP, etc	茶叶 Tea	—	0.05 ~0.2 μg/kg	GC×GC-TOFMS	[13]
聚合物整体柱 Polymer monolith	Flo	水样 Water sample	10 μg/L	40 μg/L	HPLC-UV	[15]
辛基修饰硅胶杂化整体 柱 Silica hybrid monolith modified by octyl	Bip, Flu, Phe, Flo	水样 Water sample	2.4 ~8.1 μg/L	8.0 ~27.8 μg/L	μ-HPLC-UV	[16]
C ₆ 硅胶杂化整体柱 C ₆ silica hybrid monolith	Nap, Acy, Ace, Flu, Phe, etc	土壤 Soil sample	0.08 ~3.72 μg/L	0.26 ~12.4 μg/L	HPLC-UV	[17]
C ₁₂ 硅胶杂化整体柱 C ₁₂ silica hybrid monolith	Nap, Acy, Ace, Flu, Phe, etc	水样 Water sample	0.04 ~1.51 μg/L	0.13 ~4.65 μg/L	HPLC-UV	[18]
掺杂碳纳米管硅胶杂化 整体柱 Silica hybrid monolith doped carbon nanotubes	Nap, Phe, Flu, Pyr, BaA, BaP	水样 Water sample	0.1 μg/L	0.3 μg/L	GC-MS	[21]
GO/Fe ₃ O ₄ 磁性材料 GO/Fe ₃ O ₄ magnetic material	Flu, Pyr, BaA, BaF, BaP	水样 Water sample	0.09 ~0.19 μg/L	—	HPLC-UV	[28]
GO 接枝硅胶整体柱 GO grafted silica monolith	Pyr, BaA, Chr, BbF, BkF, BaP, DahA, etc	大气颗粒物等 Atmospheric particles, etc	0.02 ~0.11μg/L	0.07 ~0.36 μg/L	HPLC-UV	本工作 This work

3.6 实际样品分析

3.6.1 加标回收实验 利用建立的前处理和检测方法进行加标回收实验,结果见表 3。本方法对 PAHs 的加标回收率为 81.5% ~107.8%,RSDs 为 1.0% ~6.5% (n=3)。本方法回收率较高、精密度良好,符合实际样品检测要求。

3.6.2 实际样品分析 采用本方法分别测定了香烟烟气、焦化厂废水、大气颗粒物等 20 个样品中 9 种 PAHs 的含量(表 4)。两种香烟烟气中 PAHs 检出总量分别为 0.040 和 0.044 μg/cig。焦化厂进水口、出水口水样中均未检出 PAHs,煤焦池水样中 PAHs 检出总量分别为 2.7 和 4.2 μg/L,说明在生产过程中虽有大量 PAHs 生成,外排前已得到有效处理。本地秋季、冬季大气颗粒物中 PAHs 平均检出总量分别为 0.024 和 0.039 μg/m³,冬季大气颗粒物中 PAHs 含量相对较高,显然与冬季采暖燃料消耗量增大有关^[34]。

表 3 实际样品中 3 种 PAHs 的加标回收率
Table 3 Spiked recoveries for 3 PAHs in real samples

多环芳烃 PAHs	加标水平 Spiked level ($\mu\text{g/L}$)	香烟烟气 Cigarette smoke		焦化厂废水 Coke wastewater		大气颗粒物 Atmospheric particle	
		回收率 Recovery (%)	相对标准偏差 RSD (%, $n=3$)	回收率 Recovery (%)	相对标准偏差 RSD (%, $n=3$)	回收率 Recovery (%)	相对标准偏差 RSD (%, $n=3$)
Pyr	5.0	81.7	1.7	88.6	2.0	83.2	3.1
	10.0	85.6	2.8	90.3	5.8	91.0	55
	50.0	97.3	1.7	106.9	2.3	105.3	28
Bap	5.0	81.5	3.6	85.3	2.2	83.2	4.5
	10.0	85.6	1.0	90.9	3.7	94.4	4.5
	50.0	96.0	1.1	106.1	1.1	107.8	2.6
DahA	5.0	82.5	3.4	91.3	1.5	88.3	1.7
	10.0	88.6	2.9	98.8	3.6	90.1	2.6
	50.0	97.2	2.4	104.7	2.9	103.1	6.5

表 4 实际样品中 9 种 PAHs 含量检测结果
Table 4 Detection results of 9 kinds of PAHs in real samples

样品 Samples	多环芳烃 PAHs								
	Pyr	BaA	Chr	BbF	BkF	BaP	DahA	BghiA	InP
香烟烟气 S1($\mu\text{g/cig}$) Cigarette smoke S1	0.0043	ND	0.0014	0.0047	ND	0.0067	0.0064	0.0069	0.0091
香烟烟气 S2($\mu\text{g/cig}$) Cigarette smoke S2	0.0059	0.0026	ND	0.0060	ND	0.0096	0.0052	0.0058	0.0085
焦化厂废水 S5($\mu\text{g/L}$) Coke wastewater S5	0.24	0.63	0.23	0.35	0.17	0.44	0.34	ND	0.32
焦化厂废水 S6($\mu\text{g/L}$) Coke wastewater S6	0.32	0.82	ND	0.56	0.22	0.96	0.82	ND	0.47
大气颗粒物 S9($\mu\text{g/m}^3$) Atmospheric particles S9	ND	0.0037	0.0033	0.0017	ND	0.0084	0.0056	0.0036	ND
大气颗粒物 S10($\mu\text{g/m}^3$) Atmospheric particles S10	0.0026	0.0043	ND	0.0047	0.0021	ND	0.0051	0.0041	ND
大气颗粒物 S11($\mu\text{g/m}^3$) Atmospheric particles S11	0.0034	0.0028	0.0052	0.0039	0.0032	ND	0.0036	0.0026	0.0031
大气颗粒物 S12($\mu\text{g/m}^3$) Atmospheric particles S12	0.0015	ND	0.0046	0.0016	0.0052	0.0041	0.0019	ND	0.0029
大气颗粒物 S13($\mu\text{g/m}^3$) Atmospheric particles S13	0.0019	0.0031	0.0015	ND	0.0032	0.0038	ND	0.0052	ND
大气颗粒物 S14($\mu\text{g/m}^3$) Atmospheric particles S14	0.0022	0.0023	0.0025	0.0032	ND	0.0031	0.0072	0.0067	ND
大气颗粒物 S15($\mu\text{g/m}^3$) Atmospheric particles S15	0.0053	0.0032	0.0076	0.0052	0.0041	0.0041	0.0035	0.0053	ND
大气颗粒物 S16($\mu\text{g/m}^3$) Atmospheric particles S16	0.0049	0.0046	0.0086	0.0045	0.0051	0.0046	ND	0.0045	ND
大气颗粒物 S17($\mu\text{g/m}^3$) Atmospheric particles S17	0.0055	0.0038	ND	0.0075	ND	0.0043	0.0038	0.0048	0.0069
大气颗粒物 S18($\mu\text{g/m}^3$) Atmospheric particles S18	0.0075	ND	0.0084	0.0041	ND	0.0034	0.0041	0.0065	0.0076
大气颗粒物 S19($\mu\text{g/m}^3$) Atmospheric particles S19	0.0086	ND	0.0067	0.0065	ND	0.0056	0.0052	0.0057	ND
大气颗粒物 S20($\mu\text{g/m}^3$) Atmospheric particles S20	0.0065	0.0065	ND	0.0062	0.0038	0.0054	0.0058	ND	0.0061

ND: Not detected.

4 结 论

将 GO 通过酰胺化反应接枝到自制的氨基化硅胶柱, 制得 GO 接枝硅胶整体柱, 作为 SPME 介质, 考察了其对典型 PAHs 的萃取富集性能。整体柱对 Pyr、BaP、DahA 的富集倍数分别达到了 78.5、98.2 和 102.4, 萃取富集能力较强。结合 HPLC-UV 建立了 PAHs 的定量分析方法, 9 种 PAHs 检出限在 0.02 ~ 0.11 $\mu\text{g/L}$ ($S/N=3$) 之间, 定量限在 0.07 ~ 0.36 $\mu\text{g/L}$ ($S/N=10$) 之间, 相关系数不低于 0.9947。本方法准确、灵敏、简便、可靠, 可用于实际样品中痕量 PAHs 的检测。

References

- 1 Han Y H, Ren L M, Xu K, Yang F, Li Y F, Cheng T T, Kang X M, Xu C M, Shi Q. *J. Chromatogr. A*, **2015**, 1395: 1-6
- 2 Wang H, Zhao X L, Meng W, Wang P F, Wu F C, Tang Z, Han X J, Giesy J P. *Anal. Chem.*, **2015**, 87 (15): 7667-7675
- 3 Zhang Y, Zhou H, Zhang Z H, Wu X L, Chen W G, Zhu Y, Fang C F, Zhao Y G. *J. Chromatogr. A*, **2017**, 1489: 29-38
- 4 YUAN Xiao-Xue, JIANG Yang, YANG Chang-Xiao, XIE Bi-Jun, YONG Li, HU Bin, LIU Tao. *Chinese J. Anal. Chem.*, **2017**, 45 (11): 1641-1647
袁小雪, 江 阳, 杨长晓, 谢碧俊, 雍 莉, 胡 彬, 刘 滔. 分析化学, **2017**, 45 (11): 1641-1647
- 5 Maiga D T, Msagati T A M, Kilulya K F, Mamba B B. *Phys. Chem. Earth, Parts A/B/C*, **2014**, 72-75: 83-87
- 6 Perez R A, Alberio B, Tadeo J L, Fraile M V, Sanchez-Brunete C. *Anal. Methods*, **2014**, 6: 1941-1950
- 7 Pang J L, Yuan D X, Huang X J. *J. Chromatogr. A*, **2018**, 1571: 29-37
- 8 Zhang S L, Yao W X, Ying J B, Zhao H T. *J. Chromatogr. A*, **2016**, 1452: 18-26
- 9 FENG Li, ZHANG Sheng-Jun, ZHU Guo-Hua, LI Mu-Fei, LIU Jin-Song. *Chinese Journal of Chromatography*, **2017**, 35(4): 466-471
冯 利, 张胜军, 朱国华, 李沐霏, 刘劲松. 色谱, **2017**, 35(4): 466-471
- 10 XIAO Rong-Hui, MA Ji-Ping, LU Wen-Hui, SHI Ben-Zhang, LV Li-Li, LI Mo. *Journal of Instrumental Analysis*, **2009**, 28(9): 1022-1026
肖荣辉, 马继平, 鹿文慧, 史本章, 吕丽莉, 李 茉. 分析测试学报, **2009**, 28(9): 1022-1026
- 11 Gutiérrez-Valencia T M, García de Llasera M P. *Food Chem.*, **2017**, 223: 82-88
- 12 Hui B Y, Zain N N M, Mohamad S, Osman H, Raoov M. *Food Chem.*, **2019**, 278: 322-332
- 13 Drabova L, Pulkrabova J, Kalachova K, Tomaniova M, Kocourek V, Hajslova J. *Talanta*, **2012**, 100: 207-216
- 14 Zheng M M, Ruan G D, Feng Y Q. *J. Chromatogr. A*, **2009**, 1216: 7739-7746
- 15 Zhou X J, Zhang L S, Song W F, Huang Y P, Liu Z S. *Microchim. Acta*, **2018**, 185: 444-453
- 16 Zheng M M, Lin B, Feng Y Q. *J. Chromatogr. A*, **2007**, 1164: 48-65
- 17 YANG Ran-Cun, ZHANG Shao-Wen, SUN Yu-An. *Chinese Journal of Chromatography*, **2015**, 33(5): 455-460
杨然存, 张少文, 孙雨安. 色谱, **2015**, 33(5): 455-460
- 18 WANG Qian-Jin, YANG Rui-Xian, PENG Chuan-Yun, ZHANG Shao-Wen, SUN Yu-An. *Chinese J. Anal. Lab.*, **2017**, 36(9): 993-998
王前进, 杨瑞先, 彭传云, 张少文, 孙雨安. 分析实验室, **2017**, 36(9): 993-998
- 19 Al-Rifai A, Aqel A, Wahibi L A, Alothman Z A, Badjah-Hadj-Ahmed A Y. *J. Chromatogr. A*, **2018**, 1535: 17-26
- 20 Huang K J, Li J, Liu Y M, Wang L. *J. Sep. Sci.*, **2013**, 36(4): 789-795
- 21 Fresco-Cala B, Cárdenas S, Valcárcel M. *J. Chromatogr. A*, **2016**, 1468: 55-63
- 22 Zhang S L, Du Z, Li G K. *Anal. Chem.*, **2011**, 83(19): 7531-7541
- 23 Xu L L, Feng J J, Li J B, Liu X, Jiang S X. *J. Sep. Sci.*, **2012**, 35(1): 93-100
- 24 Dreyer D R, Park S, Bielawski C W, Ruoff R S. *Chem. Soc. Rev.*, **2010**, 39(1): 228-240
- 25 Xiao R, Zhang X T, Zhang X N, Niu J H, Lu M H, Liu X H, Cai Z W. *Talanta*, **2017**, 166: 262-267
- 26 Cheng C L, Wang D Y. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, 55: 6853-6857

- 27 LI Qiang, LI Yuan-Yuan, ZHU Nan, GAO Zhu-Xian, LI Tian-Jun, ZHOU Tong, MA Yu-Long. *Chinese J. Anal. Chem.*, **2018**, 46(9): 1455–1463
李强, 李媛媛, 朱楠, 高柱仙, 李添君, 周彤, 马玉龙. 分析化学, **2018**, 46(9): 1455–1463
- 28 Han Q, Wang Z H, Xia J F, Chen S, Zhang X Q, Ding M Y. *Talanta*, **2012**, 101: 388–395
- 29 Marcano D C, Kosynkin D V, Berlin J M, Sinitskii A, Sun Z Z, Slesarev A, Alemany L B, Lu W, Tour J M. *ACS Nano*, **2010**, 4(8): 4806–4814
- 30 Hong T T, Chen X P, Xu Y J, Cui X Q. *J. Chromatogr. A*, **2016**, 1456: 249–256
- 31 Ou J F, Wang J Q, Liu S, Mu B, Ren J F, Wang H G, Yang S R. *Langmuir*, **2010**, 26(20): 15830–15836
- 32 Qu Q S, Shen Y Q, Gu C H, Gu Z L, Gu Q, Wang C Y, Hu X Y. *Anal. Chim. Acta*, **2012**, 757: 83–87
- 33 HJ 647-2013, *Ambient Air and Stationary Source Emissions-Determination of Gas and Particle-Phase Polycyclic Aromatic Hydrocarbons-High Performance Liquid Chromatography*. National Environmental Protection Standards of the People's Republic of China
环境空气和废气-气相和颗粒物中-多环芳烃的测定-高效液相色谱法. 中华人民共和国国家环境保护标准. HJ 647-2013
- 34 Wang J, Li X, Jiang N, Zhang W K, Zhang R Q, Tang X Y. *Atmos. Environ.*, **2015**, 104: 228–236

Preparation of Graphene Oxide Grafted Silica Monolith and Application in Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons

FENG Yong^{1,2}, PENG Chuan-Yun², ZHANG Shao-Wen^{*2}, GAO Ya-Hui², YANG Rui-Xian², LIU Hui-Hong^{*1}

¹(College of Chemistry and Chemical Engineering, Wuhan Textile University, Wuhan 430200, China)

²(Department of Environmental Engineering and Chemistry,
Luoyang Institute of Science and Technology, Luoyang 471023, China)

Abstract Being priority control environmental pollutants, the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) is of great significance. In this work, a novel silica monolith was prepared by grafting graphene oxide (GO) onto the surface of silica monolith through amidation reaction. The morphology and structure of the monolith were characterized by scanning electron microscopy, elemental analysis and Raman spectroscopy. Using this monolith as a solid phase microextraction (SPME) medium, the extraction performances for typical PAHs were extensively investigated. The enrichment factors of the monolith for Pyrene (Pyr), Benzo [a] pyrene (BaP) and dibenzo [a, h] anthracene (DahA) were 78.5, 98.2 and 102.4, respectively. The excellent enrichment property of the monolith for PAHs was attributed to the π - π stacking and hydrophobic interactions between GO and PAHs. Therefore, a facile and sensitive detection method for PAHs was developed coupled with high performance liquid chromatography-ultraviolet (HPLC-UV). The linear range was 0.1–150 $\mu\text{g/L}$ for nine PAHs ($R^2 \geq 0.9947$), with limits of detection (LOD) and limits of quantification (LOQ) of 0.02–0.11 $\mu\text{g/L}$ ($S/N = 3$) and 0.07–0.36 $\mu\text{g/L}$ ($S/N = 10$), respectively. The spiked recoveries of PAHs in cigarette smoke, coke waste water and local atmospheric particles were between 81.5% and 107.8%, with the relative standard deviations (RSDs) from 1.0% to 6.5% ($n=3$). Furthermore, the developed method was accurate, sensitive, simple and reliable, and had great potential applicability in determination of real samples.

Keywords Graphene oxide; Silica monolith; Solid phase microextraction; Polycyclic aromatic hydrocarbons

(Received 11 February 2019; accepted 27 April 2019)

This work was supported by the National Natural Science Foundation of China (No.31500008).