研究论文 DOI：10.3724/SP.J.1123.2022.11013

球形氨基功能化共价有机骨架化合物的制备及对全氟化合物的吸附性能考察

叶俊彬， 刘嘉伟， 崔安琪， 邬晓忆， 孙 慧*
（广州大学环境科学与工程学院，广东 广州 510006）

摘要：全氟化合物（PFCs）是一类环境持久性污染物，对生态系统和人类健康造成了极大威胁。一般环境水体中PFCs含量很低，高性能萃取材料的制备和应用一直是近年来的研究热点。为了有效富集水中的PFCs，本研究通过“两步法”制备出氨基功能化的球形共价有机骨架（COF）材料。首先利用1，4-二醛基-2，5-二乙烯基苯及1，3，5-三（4-氨苯基）苯为构筑基元，通过调控反应条件在室温下合成出粒径均匀的球形乙烯基COF（Vinyl COF）材料；然后以4-氨基苯硫酚为氨基功能化单体，通过巯基-烯基点击反应引入功能化侧基，合成出硫醚桥连芳香胺功能化球形COF材料（COF-NH_2）。该材料具有丰富的氨基，能够与PFCs碳链上的氟基以及羧基发生多重氢键和静电作用，因此可以有效吸附PFCs。本论文探究了COF-NH_2的吸附动力学、等温吸附模型、再生性能以及不同酸度条件下的吸附性能。COF-NH_2微球直径约500 nm，具有较好的热稳定性，可以在较宽的pH范围内有效吸附PFCs；重复再生5次后，吸附效果几乎无影响。该材料在实际环境水体中具有良好的吸附效能，对自来水和珠江水样中5种PFCs（全氟丁酸、全氟戊酸、全氟己酸、全氟辛酸及全氟壬酸）的萃取效率为91.76%～98.59%。该球形COF材料尺寸均匀，热稳定性好，具有较好的吸附性能而且容易再生，可望用作固相萃取填料或者液相色谱柱固定相用于PFCs的高效富集分离和检测，具有较好的应用前景。

关键词：共价有机骨架；点击反应；全氟化合物
中图分类号：O658 **文献标识码**：A

Spherical amino-functionalized covalent organic frameworks: Synthesis and adsorption performance toward perfluorinated compounds

YE Junbin, LIU Jiawei, CUI Anqi, WU Xiaoyi, SUN Hui*
(*School of Environmental Science & Engineering, Guangzhou University, Guangzhou 510006, China*)

Abstract: Perfluorinated compounds (PFCs) are widely used in textiles, fire protection, metal electroplating, and semiconductor production owing to their hydrophobic and oil-repellent characteristics. However, they are also persistent organic pollutants. The uncontrolled discharge of PFCs into the environment has led to serious global pollution. PFCs pose severe reproductive, neural, immune, and other threats to human health by accumulating through the food chain. Thus, the development and application of high-performance extraction materials has become a research hotspot in efforts to achieve the accurate detection of trace PFCs in environmental waters. Most traditional PFC adsorbents present a number of disadvantages, such as low adsorption selectivity, slow diffusion, and poor reusability. Covalent organic frameworks (COFs) are crystalline polymers with ordered porous structures, large specific surface areas, and high chemical and thermal stability. These frameworks can easily be functionalized for the desired purpose. In this paper, spherical amino-functionalized COFs (denoted COF-NH_2) were

收稿日期：2022-11-19
* **通讯联系人**.Tel：(020)3936937，E-mail：esesunhui@gzhu.edu.cn.
基金项目：国家自然科学基金（21876033）.
Foundation item: National Natural Science Foundation of China (No. 21876033).

fabricated via a two-step method to effectively enrich/remove PFCs from water. First, vinyl covalent organic framework (Vinyl COF) was synthesized at room temperature using 1,4-diradical-2,5-divinylbenzene (Dva) and 1,3,5-tris(4-aminophenyl)benzene (Tab) as building blocks. Then, thioether-bridged aromatic amine-functionalized spherical COF-NH_2 was synthesized through a thiol-alkenyl click reaction using 4-aminothiophenol as the functional monomer. COF-NH_2 showed good dispersion in water owing to its abundant amino groups, forming multiple hydrogen bonds with the F atoms of PFCs. The synergistic hydrophobic interactions between the organic skeleton of the COF and alkyl carbon chains of the PFCs led to enhanced adsorption efficiency. The produced Vinyl COF and COF-NH_2 were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), field-emission scanning electron microscopy (SEM), powder X-ray diffraction (PXRD), thermogravimetric analysis (TGA), and Brunner-Emmet-Teller (BET) measurements. The results confirmed that spherical COF-NH_2 materials with a homogeneous size distribution were successfully fabricated. The obtained COF-NH_2 microspheres had a diameter of approximately 500 nm and exhibited high thermal stability as well as a large specific surface area and pore volume. The adsorption kinetics, isotherm adsorption models, pH effects, and regeneration properties of COF-NH_2 were also investigated, and the results indicated that the adsorption of PFCs by COF-NH_2 conformed to the pseudo-second-order kinetic and Langmuir isotherm adsorption models. The obtained COF-NH_2 microspheres can be applied over a wide pH range, and the best adsorption effect was achieved in neutral and alkaline environments. After five cycles of regeneration and reuse, the COF-NH_2 microspheres retained their good adsorption efficiency for PFCs. The adsorption mechanism was mainly attributed to the synergistic effect of hydrogen bonding and hydrophobic interactions between COF-NH_2 and the PFCs. The extraction efficiencies of the microspheres toward five PFCs (perfluorobutyric acid, perfluorovaleric acid, perfluorohexanoic acid, perfluorooctanoic acid, and perfluorononanoic acid) in tap and Pearl River water samples were between 91.76% and 98.59%, with relative standard deviations (RSDs) (n = 3) varying from 0.82% to 3.8%; these findings indicate that the obtained COF-NH_2 is promising for the extraction of PFCs from complex water samples. Given their uniform size distribution, high thermal stability, good adsorption performance, and reusability, the novel spherical COF-NH_2 materials developed in this study may be used as solid-phase extraction materials or filled into liquid chromatographic columns for the enrichment, separation, and detection of PFCs in complex samples.

Key words: covalent organic frameworks (COFs); click reactions; perfluorinated compounds (PFCs)

全氟化合物(perfluorinated compounds, PFCs)是一种疏水、疏油、耐高温、化学稳定性好并能够改变水的表面张力的化合物,它们被广泛应用于纺织、消防、金属电镀以及半导体生产等行业中[1]。PFCs 主要通过工业排放以及日常生活用品的释放而进入环境,并能通过饮食摄入、皮肤接触、家居灰尘、空气吸入、胎盘转移等途径在人体内积聚[2]。国内外人员的调查研究发现,PFCs 具有生

引用本文:叶俊彬,刘嘉伟,崔安琪,邬晓忆,孙慧. 球形氨基功能化共价有机骨架化合物的制备及对全氟化合物的吸附性能考察. 色谱,2023,41(6):472-481.

YE Junbin, LIU Jiawei, CUI Anqi, WU Xiaoyi, SUN Hui. Spherical amino-functionalized covalent organic frameworks: Synthesis and adsorption performance toward perfluorinated compounds. Chinese Journal of Chromatography, 2023, 41(6): 472-481.

殖、神经、免疫等多种毒性,并且能够通过食物链进行累积,进而呈现出全球生态污染的趋势[3]。由于 PFCs 的长期广泛使用及在环境中的生态持久性,近年来这类化合物已经陆续在全世界范围内的各类环境介质及生物体内检出。PFCs 中含有强极性的碳氟键,因此具有很高的稳定性,难以通过光解、水解、氧化、微生物降解、生物代谢等过程消除。除了全氟辛酸(perfluorooctanoic acid, PFOA)及全氟辛烷磺酸基化合物(perfluorooctane sulfonate, PFOS)之外,其他各种 PFCs 在环境中也日益增多,对生态系统和人类健康造成了极大威胁[4]。

一般环境水体中 PFCs 含量很低,通常需要先进行富集浓缩,然后进行检测。固相萃取(SPE)是富集或去除废水中 PFCs 等许多污染物的有效和经济的方法。吸附材料的性能直接影响着萃取行为,故新型高性能萃取材料的制备和应用一直是近年来的研究热点[5]。活性炭[6]、离子交换树脂[7]等传统的吸附剂存在吸附选择性差、孔隙扩散缓慢、洗脱条件较苛刻、难以重复利用、吸附时间长等缺点,在实际应用中对 PFCs 等目标化合物的萃取能力往往有限。为了克服以上问题,各种新型 PFCs 萃取材料如碳纳米管[8]、分子印迹聚合物[9]、金属有机框架材料(metal organic framework, MOF)[10-14]和共价有机骨架(covalent organic framework, COF)材料[15,16]等被设计合成出来。尤其是 MOF 和 COF 材料具有牢固的网络结构,内部化学环境可调,骨架内通道相连,可再生,易于功能化,传质速度快,给 PFCs 的吸附处理带来了光明的前景。如 Li 等[14]发现 NU-1000 锆基 MOF 对全氟羧酸(perfluorinated carboxylic acid, PFCA)的吸附能力为 201~604 mg/g,且具有超快的吸附动力学,其平衡时间小于 1 min。但是在酸性溶液中 MOF 金属中心与有机配体之间的配位键会发生解离,导致其骨架不稳定,引起坍塌等现象,因此其应用受到一定限制。与 MOF 不同,COF 是由 C、H、O、N、B、Si 等第一、二周期的轻元素通过可逆的强共价键连接而成的纯有机晶态多孔材料。COF 材料具有极低的骨架密度,较高的比表面积,优异的酸碱及热稳定性,而且具有丰富的构筑单体、多样的桥连形式,可以根据需求在骨架上引入特定的预置基团,使其具备功能上的可调控性,可根据目标物制备出高选择性的 COF 材料[15,16]。因此 COF 在各个领域,包括催化、光电、气体储存、吸附分离水中有害物以及药物控释等方面,展现出了潜在优势[17,18]。为了有效去除水环境中的 PFCs 或其他污染物,人们相继发展了单体功能化、桥连基团转换等策略,制备出了具有特定功能结构的新型 COF[19-22]。研究表明,静电、氢键和疏水作用是控制 PFCs 在 COF 吸附剂上吸附的主要作用力[23,24]。

然而 COF 材料一般由芳香环通过不同化学键桥连得到,多数 COF 是高度疏水的,在水基样品中容易团聚,影响对目标底物的萃取效果。而且不均匀形状的 COF 直接作为固相萃取填料容易导致柱压过高、材料渗漏等问题,从而限制了其应用。为满足不同环境样品前处理技术的要求,研究者们通常将 COF 与树脂、二氧化硅、四氧化三铁等构成复合材料使用,但该过程复杂,同样限制了 COF 在样品预处理领域的应用[24]。考虑到球形 COF 材料与一般 COF 材料相比,具有理化性能稳定、尺寸均匀、传质快速、易于进行表面修饰等优点,而且便于填充到液相色谱柱或固相萃取柱中,或者用做传感材料增加对 PFCs 的富集分离和检测应用范围,因此本研究拟制备出氨基功能化的球形 COF 材料(COF-NH_2);该材料表面富含氨基,一方面可以提高 COF 材料在水介质中的分散性,另一方面可以与 PFCs 碳链上的氟基或羧基产生多重氢键或静电作用增加对 PFCs 的吸附能力。

本研究首先利用 1,4-二醛基-2,5-二乙烯基苯(Dva)以及 1,3,5-三(4-氨苯基)苯(Tab)为构筑基元,调控反应条件,室温合成出单分散性良好的球形乙烯基 COF(Vinyl COF)材料;然后进一步以 4-氨基苯硫酚为功能单体,利用巯基-烯基点击反应在乙烯基 COF 表面上接枝亚胺基团,合成出硫醚桥连芳香胺功能化球形 COF 材料(COF-NH_2),并探究了该材料的吸附动力学、热力学、再生性能以及在实际样品中对 PFCs 的吸附性能。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

JSM-7001F 热场发射扫描电镜(SEM,北京捷欧路科贸有限公司);HWY-100B 恒温振荡摇床(广州科桥实验技术设备有限公司);DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器(巩义市予华仪器有限责任公司);SB 5200 DTS 双频超声波清洗机(宁波新芝生物科技股份有限公司);BSA224S 电子天平(赛多利斯科学仪器有限公司);DZX-6050B 恒温干燥箱

(上海福码实验设备有限公司); VERTEX70 傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR,德国 Bruker 公司); Rigaku9000 粉末 X 射线衍射仪(PXRD,日本理学公司); H1650-W 高速离心机(湖南湘仪仪器有限公司); QL-866 旋涡混合器(海门市其林贝尔仪器制造有限公司); Agilent 1260-6460 液相色谱-三重四极杆质谱联用仪(HP-MS,美国安捷伦科技公司)。

Dva(纯度 97%)与 Tab(纯度 98%)购于上海腾骞生物科技有限公司;三氟甲苯(纯度 99%)、4-氨基苯硫酚(纯度 97%)、全氟丁酸(perfluorobutyric acid, PFBA,纯度 98%)、全氟戊酸(perfluorovaleric acid, PFPeA,纯度 97%)、全氟己酸(perfluorohexanoic acid, PFHxA,纯度 98%)、全氟辛酸(纯度 98%)、全氟壬酸(perfluorononanoic acid, PFNA,纯度 97%)及乙酸铵(色谱纯)购于上海麦克林生化科技有限公司;四氢呋喃、无水乙醇、冰乙酸、乙腈及甲醇均为分析纯,购于天津市致远化学试剂有限公司;偶氮二异丁腈(2,2′-azobis(2-methylpropionitrile), AIBN)购于天津市大茂化学试剂厂。

1.2　COF 材料的合成

1.2.1　乙烯基 COF 的合成

参考 Ma 等[25]的方法,室温合成出具有良好结晶性的球形乙烯基 COF 材料。在 10 mL 离心管中依次加入 Dva(14.3 mg, 0.04 mmol)、Tab(11.5 mg, 0.06 mmol)和 5 mL 乙腈,超声 1~2 min 使其溶解。在管中再加入 0.4 mL 6 mol/L 乙酸,使用旋涡混合器混合 10 s 后,置于安全位置静置 3 d 得到黄色沉淀。将产物用四氢呋喃和乙醇各清洗 3 次,置于 60 ℃烘箱中真空干燥得到黄色产物。乙烯基 COF 的合成路线见图 1。

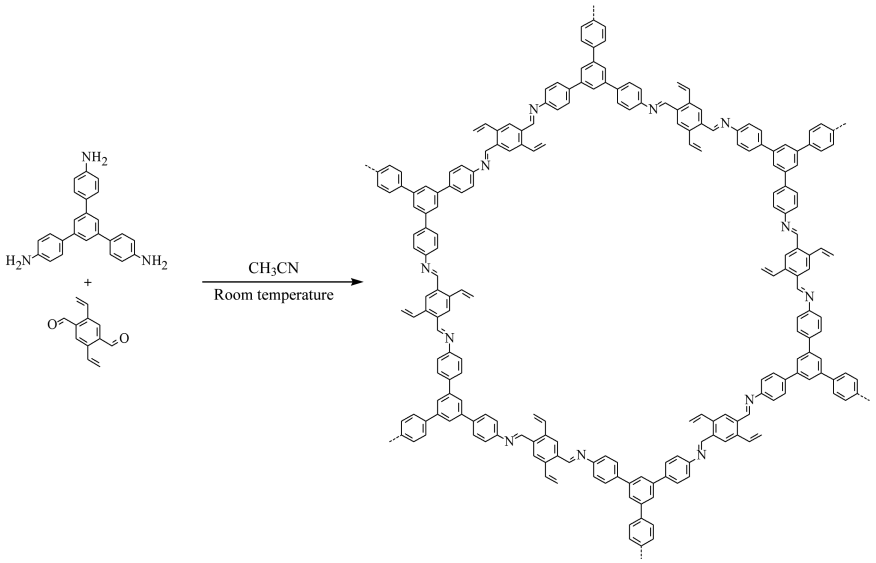


图 1　乙烯基 COF 的合成路线

Fig. 1　Synthetic route of vinyl covalent organic framework (Vinyl COF)

1.2.2　COF-NH_2 的合成

参考 Ji 等[26]的方法,在乙烯基 COF 表面上接枝亚胺基团。在圆底烧瓶中加入制备好的乙烯基 COF(50 mg)、4-氨基苯硫酚(250 mg)、AIBN(5 mg)和三氟甲苯 4 mL, N_2 条件下 90 ℃加热 6 h。在恢复室温后,用四氢呋喃清洗若干次,置于 60 ℃烘箱中真空干燥得到棕黄色产物。COF-NH_2 的合成路线如图 2 所示。

1.3　HPLC-MS/MS 条件

HPLC 条件　Waters Atlantis dC18 色谱柱(150 mm×2.1 mm, 5.0 μm),流速 0.3 mL/min,进样体积 10 μL,流动相 A 为 20 mmol/L 乙酸铵水溶液,流动相 B 为甲醇。梯度洗脱程序:0~1 min,流动相 A 为 60%; 1~25 min,流动相 A 由 60%降至 10%,保持 7 min;32.1 min 时,流动相 A 升回至 60%,并保持 4.9 min。37 min 内完成分离检测。

质谱条件　电喷雾电离(ESI),负离子模式;毛细管电压 30 kV;锥孔电压 55.0 V;萃取电压 3.0 V;透镜电压 1.5 V;锥孔气流速 50 L/h;雾化气流速 800 L/h;离子源温度 120 ℃;雾化气温度 350 ℃;碰撞能量 10 eV;多反应监测(MRM)模式;其他质谱参数见表 1。

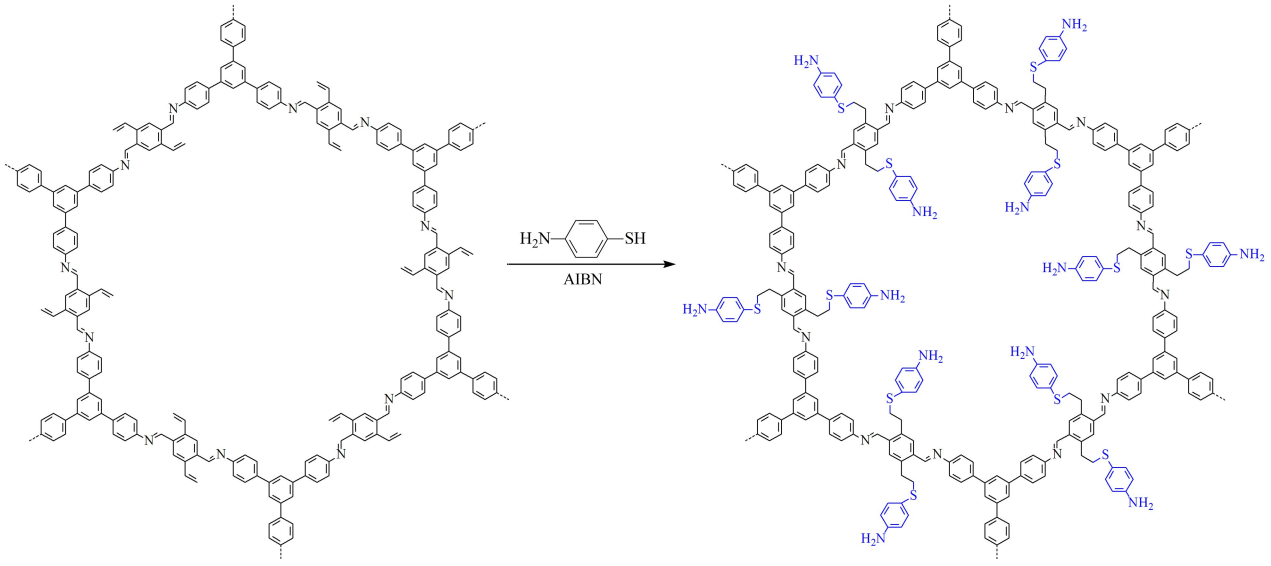


图 2 COF-NH_2 的合成路线

Fig. 2 Synthetic route of amino-functionalized COF (COF-NH_2)

AIBN: 2,2′-azobis(2-methylpropionitrile).

表 1 目标化合物的 MRM 参数

Table 1 MRM parameters of the target compounds

Analyte	Parent ion (m/z)	Fragment ion (m/z)	Collision energy/eV	Cone voltage/V
PFBA	213.0	169.0	14	10
PFPeA	262.0	219.0	14	10
PFHxA	363.0	318.8	14	10
PFOA	413.0	368.8	14	10
PFNA	463.0	419.0	163	10

PFBA: perfluorobutyric acid; PFPeA: perfluorovaleric acid; PFHxA: perfluorohexanoic acid; PFOA: perfluorooctanoic acid; PFNA: perfluorononanoic acid.

1.4 材料的吸附性能

1.4.1 吸附动力学实验

称取 5 mg COF-NH_2 于 5 mL 离心管中,在管中加入 5 mL 100 mg/L 的 PFOA 溶液,室温振荡吸附一段时间(0~8 h),分别在 0、1、5、15、30、60、120、240、360、480 min 时间点取上清液 0.5 mL,用 0.22 μm 微孔滤膜过滤后以 HPLC-MS/MS 测试滤液中 PFOA 的残留浓度。根据式(1)计算 COF-NH_2 在不同时间点对 PFOA 的吸附量。

$$Q_t = \frac{(C_i - C_t)v}{m} \quad (1)$$

式中,Q_t(mg/g)为时间 t 时的吸附量,C_i(mg/L)为初始质量浓度,C_t(mg/L)为 t 时的质量浓度,v 为吸附溶液体积(L),m 为 COF-NH_2 的质量(g)。

1.4.2 等温吸附实验

以甲醇为溶剂制备质量浓度为 1 000 mg/L 的 PFOA 标准储备液,并在 4 ℃下避光储存。使用前用去离子水适当稀释,得到 100、125、150、175 及 200 mg/L 的标准溶液。

分别称取 2 mg COF-NH_2 于一系列 2 mL 离心管中,再分别加入 2 mL 不同质量浓度的 PFOA 标准溶液,室温振荡吸附 6 h。上清液用 0.22 μm 微孔滤膜过滤,以 HPLC-MS/MS 测试滤液中 PFOA 的残留浓度。根据式(2)计算 COF-NH_2 对 PFOA 的饱和吸附量。

$$Q_e = \frac{(C_i - C_e)v}{m} \quad (2)$$

式中,Q_e(mg/g)为饱和吸附量,C_e(mg/L)为平衡质量浓度,v 为吸附溶液体积(L)。

1.4.3 最佳 pH 的确定

分别移取 2 mL pH=4、6、7、8、10 的 100 mg/L PFOA 溶液于离心管中,各投加 2 mg COF-NH_2,于 25 ℃恒温振荡 6 h 后,上清液用 0.22 μm 微孔滤膜过滤,以 HPLC-MS/MS 测试滤液中 PFOA 的残留浓度。

1.4.4 不同种类 PFCs 吸附实验

首先以甲醇为溶剂,分别配制出质量浓度为 1000 mg/L 的 PFBA、PFPeA、PFHxA、PFOA、PFNA 单一标准储备液。然后分别用 PBS 缓冲溶液(0.01 mol/L, pH 7)稀释,配制出 10 mg/L 的 PFBA、PFPeA、PFHxA、PFOA 和 PFNA 单一标准溶液。向 1 mL 上述 5 种 PFCs 标准溶液中分别加入 1.0 mg

$COF\text{-}NH_2$, 25 ℃下振荡 6 h,达到吸附平衡。吸附完成后,取上清液用 0.22 μm 微孔滤膜过滤后以 HPLC-MS/MS 测试滤液中每种全氟化合物的残留浓度。根据式(1)计算 COF 材料对不同全氟化合物的吸附量。

1.4.5 COF 材料再生实验

收集吸附过全氟化合物的 $COF\text{-}NH_2$ 材料,加入 2 mL 甲醇,使用旋涡混合器混合 15 min,过滤后用去离子水洗涤 3 次,60 ℃下真空干燥 6 h,备用。将解吸后的 $COF\text{-}NH_2$ 用于上述吸附过程,测试再生能力。

1.5 实际应用

本实验选取珠江水及自来水样品进行吸附研究。其中,珠江水收集于广州大学附近的珠江口(经度 113°,纬度 23°),珠江水的 pH 为 7.8,电导率为 818 μS/cm;自来水采自广州大学实验室用水系统,pH 为 7.7,电导率为 139 μS/cm。上述水样经过 0.22 μm 的水相滤膜过滤后使用。分别将 1 mg 吸附剂投入到 1 mL 水样中,振荡吸附 6 h。上清液用 0.22 μm 微孔滤膜过滤,以 HPLC-MS/MS 测试滤液中 PFBA、PFPeA、PFHxA、PFOA、PFNA 的浓度。

2 结果与讨论

2.1 COF 材料的表征

通过 SEM 观察到,乙烯基 COF 为单分散性良好的、直径约 500 nm 的球形 COF 材料(图 3a)。PXRD 表征结果证明该材料具有良好的晶态(图 4)。对比乙烯基 COF 和配体的红外光谱(图 5),可以看出,在乙烯基 COF 材料的红外光谱图中,配体 Dva 在 1 690 cm^{-1}处的 C=O 特征峰和 Tab 在大于 3 200 cm^{-1}处的 N-H 特征峰已经消失,而在 1 625 cm^{-1}处出现了 C=N 特征峰,这可以证明两种配体发生缩合反应得到了 C=N 键连接的乙烯基 COF 材料。

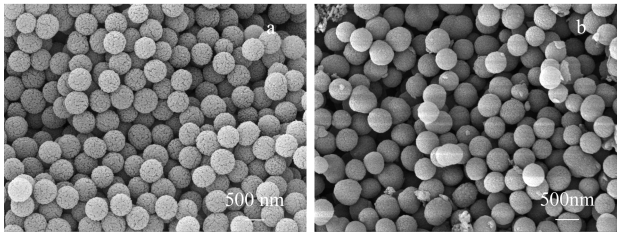


图 3　(a)乙烯基 COF 和(b)氨基 COF 的 SEM 表征图
Fig. 3　SEM characterization of (a) Vinyl COF and (b) $COF\text{-}NH_2$

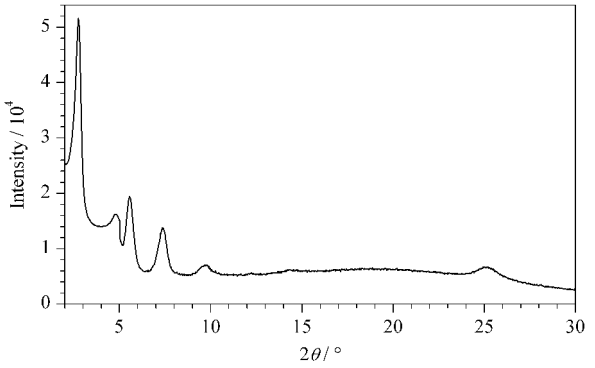


图 4　乙烯基 COF 的 PXRD 图
Fig. 4　Powder X-ray diffraction (PXRD) pattern of Vinyl COF

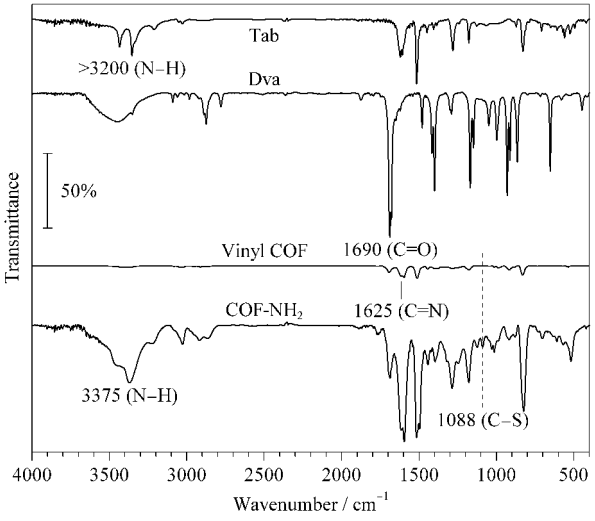


图 5　Tab、Dva、乙烯基 COF 和氨基 COF 的红外光谱图
Fig. 5　FTIR spectra of 1,3,5-tris(4-aminophenyl) benzene (Tab), 1, 4-diradical-2, 5-divinylbenzene (Dva), Vinyl COF and $COF\text{-}NH_2$

本实验以 4-氨基苯硫酚为氨基功能化单体,通过巯醇-烯点击反应将氨基苯修饰在乙烯基 COF 上,所制备的 $COF\text{-}NH_2$ 材料依然呈现为单分散性良好的、直径约 500 nm 的球形,但表面比乙烯基 COF 稍光滑一些(图 3b)。对比乙烯基 COF,在 $COF\text{-}NH_2$ 的红外光谱(图 5)中,3 375 cm^{-1}处 N-H 特征峰的强度得到了明显提高,而且在 1 088 cm^{-1}处出现了 C-S 特征峰,这说明已经通过巯基-烯点击反应将氨基成功修饰在乙烯基 COF 上。

通过 N_2 吸附-脱附实验考察了乙烯基 COF 和 $COF\text{-}NH_2$ 的比表面积和孔容(图 6)。在 77 K 条件下,两种材料的 N_2 吸附-脱附等温曲线相似。在相对低压区氮气的吸附量增加,这是Ⅰ型 N_2 吸附-脱附等温曲线的特征,说明材料具有微孔;同时,在脱

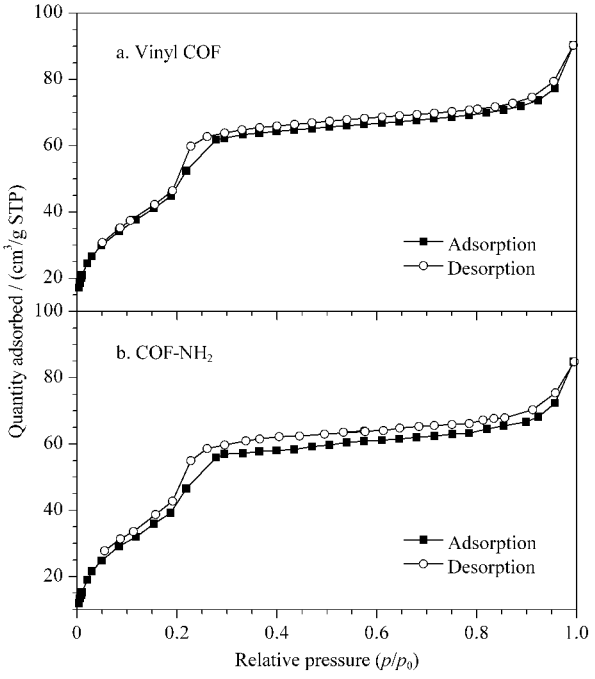


图 6 (a)乙烯基 COF 和(b)氨基 COF 的 N_2 吸附-脱附等温曲线

Fig. 6 N_2 adsorption-desorption isotherms of (a) Vinyl COF and (b) COF-NH_2

气过程中出现了一个小的滞后环,这是Ⅳ型 N_2 吸附-脱附等温曲线的特征,说明材料存在介孔。乙烯基 COF 和 COF-NH_2 气体吸附类型均为Ⅰ和Ⅳ型的结合,说明两种材料都包含微孔和介孔。乙烯基 COF 的 BET 比表面积为 224.5 m^2/g,孔容为 0.11 cm^3/g(p/p_0=0.90)(图 6a);COF-NH_2 的 BET 比表面积为 213.4 m^2/g,孔容为 0.10 cm^3/g(p/p_0=0.90)(图 6b)。

通过热重法(TGA)考察 COF 材料的稳定性(图 7)。N_2 氛围下,在 450 ℃之前乙烯基 COF 的

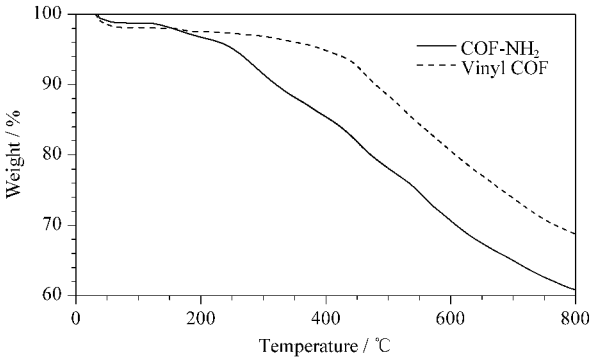


图 7 乙烯基 COF 及氨基 COF 的 TGA 表征图

Fig. 7 Thermogravimetric analysis (TGA) characterization diagrams of Vinyl COF and COF-NH_2

失重为 7.1%,这是骨架孔穴里空气、水分子及有机小分子的排出引起的失重。当温度继续上升至 479.5 ℃时,乙烯基 COF 的失重为 10%。当温度上升至 800 ℃时,乙烯基 COF 仅失重 31.3%。结果表明,乙烯基 COF 材料具有很好的稳定性,在高温下其骨架仅部分被破坏。

在同样条件下对 COF-NH_2 进行 TGA 分析。N_2 氛围下,在 253 ℃之前 COF-NH_2 的失重为 5%,这同样是共价有机骨架孔穴中的空气、水分子及有机小分子的排出引起的失重。当温度继续上升至 800 ℃, COF-NH_2 的失重达到 39.8%,这期间的失重可能是由于 NH_2 官能团的热解,以及部分 COF 骨架被破坏。TGA 结果表明,乙烯基 COF 和 COF-NH_2 具有足够的稳定性,可应用于实际环境样品的吸附处理。

2.2 吸附性能考察

2.2.1 吸附动力学

吸附平衡时间是评价吸附剂吸附性能的重要标准之一。以 PFOA 为例考察了吸附时间对吸附效率的影响(图 8)。由于 COF 本身具有有序多孔结构及高比表面积的特点,而且 COF-NH_2 表面具有氨基官能团,能够通过氢键及静电作用与 PFOA 结合,COF-NH_2 对于 PFOA 的吸附可以在 6 h 内达到平衡并且吸附效率接近 100% (图 8a)。为了保证 PFOA 的完全吸附,在随后的实验中,将 COF-NH_2 对 PFOA 的吸附时间控制在 6 h。

通过准二级吸附动力学方程(3)分析 COF-NH_2 对 PFOA 的动力学吸附数据:

$$\frac{t}{Q_t}=\frac{t}{Q_e}+\frac{1}{k_2Q_e^2} \tag{3}$$

准二级吸附动力学拟合曲线如图 8b 所示,其中二级动力学常数 k_2 为 0.022 9 g/(mg·h),对于 100 mg/L 的 PFOA 溶液,该材料的平衡吸附量 Q_e 为 102.04 mg/g,与实验结果相符;线性相关系数(R^2)为 0.987 6,表明该材料符合准二级动力学吸附,推断其吸附原理主要基于 COF-NH_2 材料上的氨基与 PFOA 分子中 F 和羧基之间的氢键及静电作用,以及有机骨架与 PFOA 碳链之间的疏水作用。化学吸附在吸附过程中需克服活化能,故吸附较为缓慢,吸附过程表现在动力学曲线上会出现骤然上升的阶段与缓慢上升的阶段,最终达到吸附平衡(图 8a)。

2.2.2 等温吸附模型分析

等温吸附曲线不仅可以用来考察材料的吸附容

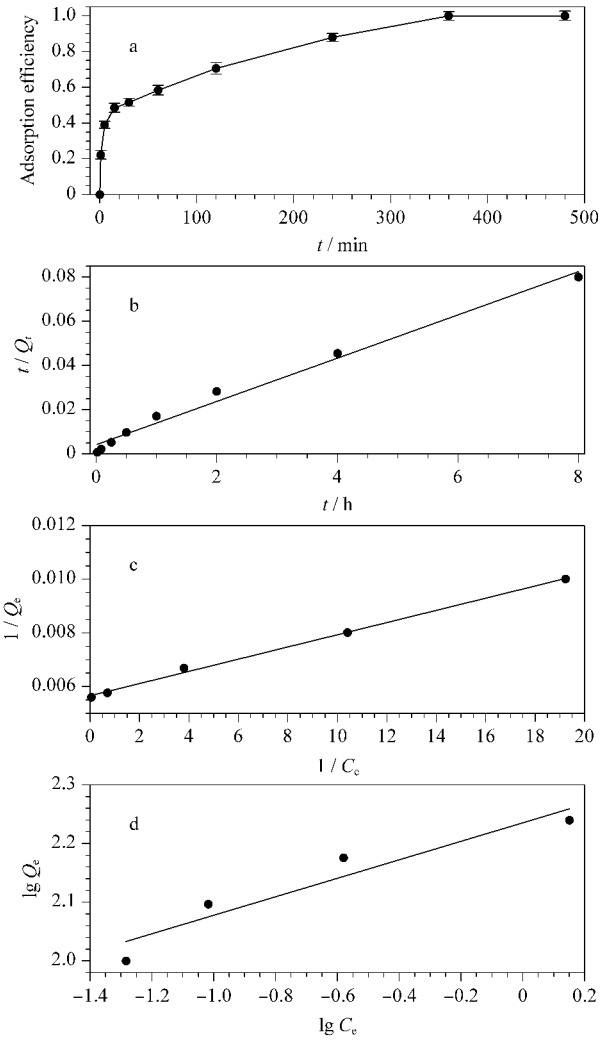


图 8　氨基 COF 对全氟辛酸的吸附及拟合曲线

Fig. 8　Adsorption and fitting curves of PFOA on COF-NH_2

a. Effect of adsorption time on the adsorption efficiency; b. Pseudo-second-order kinetics fitting curve; c. Langmuir isothermal fitting curve; d. Freundlich isothermal fitting curve.

量,还可用来研究吸附机理。改变 PFOA 浓度,在 298.15 K 条件下进行吸附实验。分别通过 Langmuir 模型(式 4)和 Freundlich 模型(式 5)分析 COF-NH_2 对 PFOA 的等温吸附数据。

$$\frac{1}{Q_e}=\frac{1}{Q_{max}bC_e}+\frac{1}{Q_{max}} \tag{4}$$

$$\lg Q_e=\frac{\lg C_e}{n}+\lg K_F \tag{5}$$

式(4)中 Q_{max} 代表最大吸附容量,b (L/mg)是 Langmuir 常数。式(5)中 K_F(L/g)表示 Freundlich 常数,n 是与吸附亲和力和强度相关的弗兰德里希常数,$1/n$ 代表分均质系数。如果 $1/n>1$,则反映吸附主要是物理过程,反之则反映吸附主要是化学过程。

如图 8 所示,Langmuir 等温拟合曲线(图 8c)的线性相关系数为 0.997 4,而 Freundlich 模型(图 8d)的线性相关系数为 0.908 5。结果表明 COF-NH_2 对 PFOA 的吸附过程主要是发生在均质表面的单层吸附。通过 Langmuir 线性方程计算得出 COF-NH_2 的最大吸附容量 Q_{max} 为 175.44 mg/g。通过 Freundlich 线性方程计算得出 n 为 6.37,即 $1/n<1$,证实吸附过程主要为化学吸附。

2.2.3　吸附机理

COF-NH_2 的吸附机理示意图如图 9 所示。COF-NH_2 材料表面具有丰富的氨基,可以与全氟化合物分子中多个氟基或羧基分别形成多重氢键或离子对;此外,COF 材料具有多孔性而且含有丰富的苯环,COF 骨架与全氟化合物碳链之间的疏水作用可增加协同吸附作用,从而达到较为稳定的吸附效果。

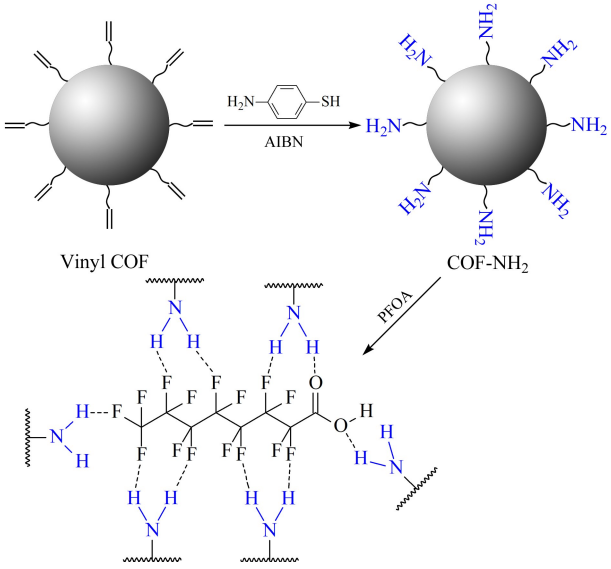


图 9　氨基 COF 的吸附机理示意图

Fig. 9　Schematic diagram of adsorption mechanism of COF-NH_2

2.2.4　pH 的影响

为考察样品溶液酸碱度对 COF-NH_2 吸附性能的影响,在 pH 为 4~10 的范围内考察了 0.5 mg 吸附剂对 100 mg/L PFOA 的吸附效果。如图 10 所示,在中性偏碱性范围内,COF-NH_2 吸附效果较好;而随着 pH 降低,COF-NH_2 的吸附效果会逐渐减弱,但吸附效率也都保持在 80% 以上。这是由于 COF-NH_2 主要通过氢键作用与 PFOA 结合,当 pH

较低时氨基质子化程度高,氢键作用受到抑制,因而吸附效果变弱。

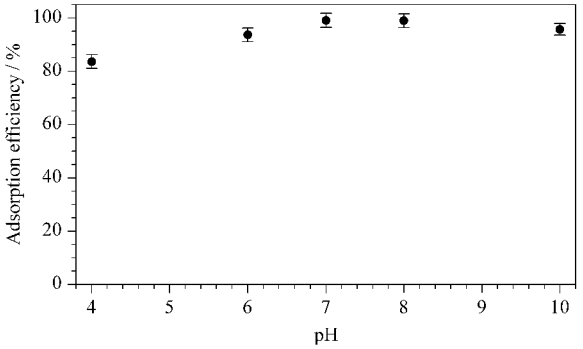


图 10 pH 对氨基 COF 吸附 PFOA 的影响

Fig. 10 Effect of pH on the adsorption of PFOA on COF-NH_2

2.2.5 对不同种类 PFCs 的吸附分析

在 pH=7 的条件下考察 COF-NH_2 对 5 种 PFCs(PFBA、PFPeA、PFHxA、PFOA 和 PFNA)的吸附效果。在 2 mL 离心管中依次加入 1.0 mg COF-NH_2 和 1 mL 5 种全氟化合物(质量浓度均为 10 mg/L)的混合溶液,在 25 ℃下振荡 6 h 后,对上清液进行检测。结果发现,上清液中所有 PFCs 的信号已消失,说明氨基 COF 材料能够对不同种类的 PFCs 达到全部吸附的良好效果。如图 9 所示,该氨基 COF 材料具有多重作用位点,能够与 PFCs 碳链上的多个氟基产生氢键;而且,骨架苯环与 PFCs 碳链之间的疏水作用力可增加协同吸附作用,因此 COF-NH_2 对 PFCs 化合物都能产生较好的吸附效果。

2.2.6 解吸与再生

对 COF-NH_2 进行吸附-脱附实验,探究吸附剂的重复使用性。以甲醇为解吸剂,对 COF-NH_2 进行 5 个吸附-脱附循环研究。COF-NH_2 在经过 5 次吸附-脱附循环实验后,对不同种类 PFCs 的吸附效率均保持在 98% 以上,说明该材料具有良好的重复使用性。

2.3 氨基 COF 对实际水体中 PFCs 的吸附

为了进一步考察氨基 COF 对实际水体中复杂多样基质的抗干扰能力,以及在实际水体中对PFCs 的吸附/去除效果,本实验采集了珠江水及自来水样品进行检测并进行吸附实验,按照 1.3 节的条件,以 HPLC-MS/MS 测定水样中 PFBA、PFPeA、PFHxA、PFOA 和 PFNA 的含量。结果表明在所采集的自来水和珠江原始水样中均未检出 PFBA、PFPeA、PFHxA、PFOA 和 PFNA,故对加标水样进行吸附研究。分别向 1 mL 自来水和珠江水样品中加入 100.0 mg/L PFBA、PFPeA、PFHxA、PFOA 和 PFNA,然后将 1 mg 吸附剂投入到水样中,振荡吸附 6 h 后,取上清液用 0.22 μm 微孔滤膜过滤,以 HPLC-MS/MS 测定 PFBA、PFPeA、PFHxA、PFOA 和 PFNA 浓度。结果如表 2 所示,1 mg COF-NH_2 材料对自来水和珠江水样中 5 种 PFCs 的平均吸附效率(n=3)分别为 94.31% ~ 98.59% 和 91.76% ~ 98.32%。与自来水相比,珠江水中无机电解质以及有机物都较多,所以珠江水中 PFCs 的吸附效率稍低于自来水。这说明基质的干扰是存在的,但是基质的影响不大,该材料在复杂水体中具备良好的抗干扰能力和吸附富集效果。

表 2 COF-NH_2 对实际样品中全氟化合物的吸附效果

Table 2 Adsorption effects of COF-NH_2 for PFCs in real samples %

Analyte	Tap water		Pearl River water	
	Adsorption efficiency	RSD (n=3)	Adsorption efficiency	RSD (n=3)
PFBA	98.59	1.1	98.32	1.3
PFPeA	97.26	3.5	91.76	2.6
PFHxA	94.31	2.4	93.52	3.8
PFOA	98.19	0.82	97.95	0.94
PFNA	95.82	2.1	92.64	3.2

3 结论

本文基于功能化 COF 策略,首先室温合成出球形乙烯基 COF 材料,然后通过点击反应对其修饰,将氨基修饰于 COF 上合成出单分散性良好,并具有良好热稳定性的球形 COF-NH_2。该材料可以利用骨架上的氨基与 PFCs 分子中多个氟基或端基羧基分别形成多重氢键或离子对,并通过骨架苯环与 PFCs 碳链之间的疏水协同作用力来有效吸附多种 PFCs。重复再生 5 次后,吸附效果几乎无影响。该材料具备应对复杂水体的抗干扰能力,对自来水和珠江水样品中的 5 种 PFCs(PFBA、PFPeA、PFHxA、PFOA 和 PFNA)的吸附效率介于 91.76% 与 98.59% 之间。该球形 COF 材料尺寸均匀、热稳定性好,具有较好的吸附性能而且容易再生,具有较好的应用前景,可望用作 SPE 材料或者填充到液相色谱柱中用于 PFCs 的高效富集分离。另外,研究表明,有机化合物受到抗磁力推动,会趋向于运动到磁场最弱的地方[27]。如果在萃取阶段施加与样品流

动方向相同的磁场,可增加 PFCs 在 SPE 柱上的富集效率;然后在洗脱阶段,施加与溶剂流动方向相反的磁场,则可推动 PFCs 与解吸液一同流出来,提高洗脱效率。因此将 COF-NH_2 微球进一步修饰,制备出磁性微球,建立磁场增强-管内固相萃取方法,可望进一步提高样品中 PFCs 的萃取富集效率,目前课题组正在进行此项研究。

参考文献:

[1] Cordner A, De La Rosa V Y, Schaider L A, et al. J Expo Sci Env Epid, 2019, 29(2): 157

[2] Yang L, He L, Xue J, et al. J Hazard Mater, 2020, 393: 122405

[3] Wu X Y, Liao J. Chemical World, 2021, 62(1): 8
吴晓妍, 廖佳. 化学世界, 2021, 62(1): 8

[4] Ye T, Chen Y, Fu J, et al. Chinese Journal of Chromatography, 2021, 39(2): 184
叶童, 陈雨, 符杰, 等. 色谱, 2021, 39(2): 184

[5] 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

[6] Fujii S, Polprasert C, Tanaka S, et al. J Water Supply Res T, 2007, 56(5): 313

[7] Yu Q, Zhang R, Deng S, et al. Water Res, 2009, 43(4): 1150

[8] Huang Y, Zhang W, Bai M, et al. Chem Eng J, 2020, 380: 122392

[9] Guo H, Liu Y, Ma W, et al. J Hazard Mater, 2018, 348: 29

[10] Ma S, Wang J, Fan L, et al. J Chromatogr A, 2019, 1611: 460616

[11] Suwannakot P, Lisi F, Ahmed E. Anal Chem, 2020, 92: 6900

[12] Zheng K, Lu L, Zhu C, et al. Sep Purif Technol, 2022, 297(121449): 1383

[13] Zhang J, Huang Z, Gao L, et al. Sci Total Environ, 2022, 806: 151207

[14] Li R, Alomari S F, Stanton R, et al. Chem Mater, 2021, 33(9): 32766

[15] Wang W, Zhou Z, Shao H, et al. Chem Eng J, 2021, 412(127509): 1385

[16] Sun X, Ji W, Hou S, et al. J Chromatogr A, 2020, 1623: 461197

[17] Lu J, Zhou J, Guo H, et al. J Chromatogr A, 2022, 1676: 46290

[18] Chen A, Guo H, Zhou J, et al. Appl Nano Mater, 2022, 5(3): 3925

[19] He C, Yang Y, Hou Y, et al. Sep Purif Technol, 2022, 294(121195): 1383

[20] Tan W, Zhu L, Tian L, et al. J Chromatogr A, 2022, 1675: 463188

[21] Du Z, Deng S, Bei Y, et al. J Haz Mat, 2014, 274: 443

[22] Wang W, Maimaiti A, Shi H, et al. Chem Eng J, 2019, 364: 132

[23] Ji W, Xiao L, Ling Y, et al. J Am Chem Soc, 2018, 140(40): 12677

[24] Zhang W M, Liu G C, Ma W D, et al. Chinese Journal of Chromatography, 2022, 40(7): 600
张文敏, 刘冠城, 马文德, 等. 色谱, 2022, 40(7): 600

[25] Ma W, Zheng Q, He Y, et al. J Am Chem Soc, 2019, 141(45): 18271

[26] Ji W, Guo Y, Wang X, et al. J Chromatogr A, 2019, 1595: 11

[27] Fang S, Liu Y, He J, et al. J Chromatogr A, 2020, 1632(22): 461602