

磁性共价有机框架固相萃取-石墨炉原子吸收光谱法测定水中痕量镉

褚骏毅, 张倩, 张福磊

(山东公用环保集团检验检测有限公司, 山东 济宁 273517)

摘要: 镉毒性强、在水体中限量严格, 石墨炉原子吸收光谱法 (GFAAS) 直接测定痕量镉时易受钙、镁、钠等高盐基体干扰。采用固相萃取法对水中痕量镉进行分离和富集能有效解决该问题。因此, 制备了一种巯基功能化磁性 COF 核壳吸附剂 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{COF-SH}$, 建立了一种水中痕量镉的高选择性分离富集与测定方法。以溶剂热法制备 Fe_3O_4 磁核, 经席夫碱缩合在磁核表面原位生长 β -酮烯胺型 COF, 通过巯-烯点击反应将高密度巯基 (-SH) 接枝于骨架; 采用 SEM、FT-IR、XRD、XPS 等对材料的形貌、结构与组成进行表征, 并以元素分析和 Ellman 法定量测定巯基含量。以磁固相萃取 (MSPE) 富集水样, 系统优化溶液 pH、吸附剂用量、萃取时间、样品体积与洗脱条件, 考察共存离子和高盐基体的影响以及吸附剂的重复使用性能, 富集后经硝酸洗脱并以 GFAAS 测定。 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{COF-SH}$ 保持规整核壳形貌, 比表面积为 $155 \text{ m}^2/\text{g}$, 红外与 XPS 证实巯基成功引入, 元素分析测得硫的质量分数为 6.28%, Ellman 法测得游离巯基含量为 0.94 mmol/g , 吸附镉后 S_{2p} 结合能发生位移, 表明形成 Cd-S 键。最佳条件为 pH 6.0、吸附剂 15 mg、萃取 15 min、样品体积不超过 100 mL, 以 1.0 mL (0.5 mol/L) HNO_3 洗脱, 理论富集倍数 100, 实测富集倍数 96; 相同条件下 Fe_3O_4 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{COF}$ 与 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{COF-SH}$ 的萃取回收率依次为 21.4%、56.8% 和 97.5%。等温吸附数据可由 Langmuir 模型较好描述, 拟合所得最大吸附量为 130.7 mg/g 。方法在 $0.05 \sim 5.0 \text{ }\mu\text{g/L}$ 范围内线性良好, 检出限 $0.008 \text{ }\mu\text{g/L}$; 自来水、河水及湖水加标回收率为 96.5%~98.5%, 相对标准偏差不大于 4.3%; 吸附剂重复使用 6 次回收率不低于 93%。巯基通过 Cd-S 软-软配位提高了吸附剂对镉的亲和力, 本方法可用于复杂水体中痕量镉的测定。

关键词: 镉; 磁固相萃取; 共价有机框架; 巯基功能化; 石墨炉原子吸收光谱法; 水样分析

中图分类号: O65 文献标识码: A

文章编号:

DOI: 10.13822/j.cnki.hxsj.2026.0182

Determination of Trace Cadmium in Water by Magnetic Covalent Organic Framework-Based Solid-Phase Extraction Coupled with Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry

CHU Jun-yi, Zhang Qian, Zhang Fu-lei (Shandong Public Utilities Environmental Protection Group Inspection and Testing Co., Ltd., Jining, Shandong 273517, China)

Abstract: Cadmium is highly toxic and is strictly regulated in water, and the direct determination of trace cadmium by graphite furnace atomic absorption spectrometry (GFAAS) is susceptible to interference from coexisting Ca, Mg, Na and other high-salinity matrix species. The separation and enrichment of trace cadmium from water by solid-phase extraction (SPE) can effectively address this problem. Therefore, a thiol-functionalized magnetic covalent organic framework (COF) core-shell adsorbent, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{COF-SH}$, was prepared, and a highly selective method for the separation, enrichment and determination of trace cadmium in water was established. Fe_3O_4 magnetic cores were prepared by a solvothermal method; a β -ketoenamine COF was grown in situ on the core surface through Schiff-base condensation, and high-density thiol (-SH) groups were grafted onto the framework via a thiol-ene click reaction. The morphology, structure and composition of the material were characterized by SEM, FT-IR, XRD and XPS, and the thiol content was quantified by elemental analysis and the Ellman assay. Trace cadmium was enriched by magnetic solid-phase extraction (MSPE); the solution pH, adsorbent dosage, extraction time, sample volume and elution conditions were systematically optimized, the effects of coexisting ions and high-salinity matrices as well as the reusability of the adsorbent were examined, and the enriched analyte was eluted with nitric acid and determined by GFAAS. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{COF-SH}$ retained a regular core-shell morphology with a specific surface area of $155 \text{ m}^2/\text{g}$; FT-IR and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) confirmed the successful introduction of thiol groups, elemental analysis gave a sulfur mass fraction of 6.28% and the Ellman assay a free thiol content of 0.94 mmol/g , and the shift of the S_{2p} binding energy after cadmium adsorption indicated the formation of Cd-S bonds. The optimal conditions were pH 6.0, an adsorbent dosage of 15 mg, an extraction time of 15 min and a sample volume of no more than 100 mL and elution with 1.0 mL of 0.5 mol/L HNO_3 , giving a theoretical enrichment factor of 100 and a measured factor of 96; under identical conditions the recoveries on Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{COF}$ and $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{COF-SH}$ were 21.4%, 56.8% and 97.5%, respectively. The isotherm data were reasonably described by the Langmuir model, which gave a fitted maximum adsorption capacity of 130.7 mg/g . The method was linear over the range of $0.05 \sim 5.0 \text{ }\mu\text{g/L}$ with a detection limit of $0.008 \text{ }\mu\text{g/L}$; the spiked recoveries for tap, river and lake water were 96.5%~98.5%, with relative standard deviations of no more than 4.3%. The adsorbent could be reused six times with recoveries above 93%. Soft-soft Cd-S coordination markedly increases the affinity of the adsorbent for cadmium; the proposed method is applicable to the determination of trace cadmium in complex water samples.

Key words: cadmium; magnetic solid-phase extraction; covalent organic framework; thiol functionalization; graphite furnace atomic absorption spectrometry; water analysis

镉是公认毒性最强的重金属之一, 于人体并无任何生理功能, 却极易沿食物链层层蓄积, 镉进入人体后会扰乱锌、钙的正常代谢, 损伤肾小管, 诱

发骨质疏松与疼痛——上世纪三四十年代发生在日本富山的“痛痛病”事件, 就是镉慢性中毒给世人留下的惨痛印记^[1]。正是因为镉对人体的巨大的

收稿日期: 2026-07-26; 修回日期: 2026-10-12; 接受日期: 2026-10-16

作者简介: 褚骏毅 (1990-), 男, 山东济宁人, 硕士, 工程师, 主要研究方向为环境保护工程 (环境检测), E-mail: 297630858@qq.com。

危害性,各国对水中镉的含量都规定了极为严格的限值:我国《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002)^[2]规定集中式饮用水水源地镉的含量不得超过 0.005 mg/L,世界卫生组织给出的饮用水镉含量指导值低至 0.003 mg/L^[3]。目前,测定痕量镉的仪器分析方法主要有火焰原子吸收光谱(FAAS)、石墨炉原子吸收光谱(GFAAS)以及电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法。在这些方法当中,GFAAS 因为兼具高灵敏度与相对低廉的运行成本,在基层环境监测实验室具有较高的普及度。但水体中镉本就含量甚微,钙、镁、钠等共存基体又会引入强烈的背景吸收与基体效应,仅靠基体改进剂或塞曼扣背景只能部分缓解,测定常因此失真^[4]。在进样之前把镉从繁杂基体中分离、预富集,便成为获得可靠结果的前提^[5,6]。

固相萃取法(SPE)是对水质重金属及有机污染物进行分离富集前处理的经典手段,主要优点在于有机溶剂消耗少、富集倍数高等,但是传统柱式 SPE 需要装柱、抽滤或离心,操作繁琐且易堵塞。磁固相萃取(MSPE)将磁性纳米材料直接分散于样品中完成吸附,再借助外加磁场实现固液分离,省去了过滤与离心步骤,几十秒内即可完成相分离,特别适合大体积水样的批量处理^[7,8]。在 MSPE 吸附中,吸附剂材料性能是决定吸附分离效果的关键因素。近年来,MSPE 吸附材料选择从碳纳米管、石墨烯等碳基材料,逐步转向比表面积更大、孔道与位点更易设计的多孔材料^[9,10],其中金属有机框架(MOF)与共价有机框架(COF)最受瞩目^[11,12]。与 MOF 相比,COF 完全由轻元素经共价键连接而成,孔道规整、比表面积大,骨架与官能团可在分子尺度精确剪裁具有良好的化学及热稳定性。磁性纳米粒子与 COF 复合,既保留了 COF 丰富的吸附位点,又引入了便捷的磁响应^[13]。但以巯基(-SH)直接修饰磁性 COF 并用于水中痕量镉固相萃取的报道仍较为有限。本工作以溶剂热法制得 Fe_3O_4 磁核,在其表面原位生长 β -酮烯胺型 COF,经后修饰接枝高密度巯基,制得核壳结构吸附剂 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{COF-SH}$,并运用 GFAAS 分析富集后的水中痕量镉含量,逐一优化萃取条件参数,并系统检验方法的选择性、稳定性与可靠性。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

AA-7000 型石墨炉原子吸收光谱仪(日本岛津公司);配镉空心阴极灯、横向加热石墨管及自动进样器);Nicolet iS50 型傅里叶变换红外光谱仪(美国 Thermo Fisher Scientific 公司);D8 Advance 型 X 射线衍射仪(德国 Bruker 公司);SU8010 型扫描电子显微镜(日本 Hitachi 公司);ESCALAB 250Xi 型 X 射线光电子能谱仪(美国 Thermo Fisher Scientific 公司);ASAP 2460 型全自动比表面与孔径分析仪(美国 Micromeritics 公司);FE28 型数显 pH 计(瑞士 Mettler Toledo 公司);UP-250 型超声波分散器(宁波新芝生物科技股份有限公司);ZWY-2102C 型恒温振荡器(上海智城分析仪器制造有限公司);圆形磁铁(20×5 mm);vario EL cube 型元素分析仪(德国 Elementar 公司);UV-2600 型紫外-可见分光光度计(日本岛津公司)。

Cd^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Na^{+} 标准储备液(1000 mg/L,中国计量科学研究院),使用前以 1% HNO_3 逐级稀释为系列工作溶液;三氯化铁($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、乙二醇、无水乙酸钠、磷酸二氢铵,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司;硝酸、氢氧化钠(优级纯,西陇科学股份有限公司);1,3,5-三醛基间苯三酚(Tp, $\geq 98\%$)、1,6-己二硫醇($\geq 97\%$)、光引发剂 2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮(DMPA, $\geq 99\%$)、对苯二胺(Pa, $\geq 99\%$)(上海阿拉丁生化科技股份有限公司);乙二胺四乙酸二钠(分析纯,德国 Sigma-Aldrich 公司);均三甲苯(C_9H_{12} , 分析纯,萨恩化学技术(上海)有限公司);1,4-二氧六环($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$, 分析纯,北京百灵威科技有限公司);实验用水为电阻率 $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 的超纯水(Milli-Q, 美国 Merck Millipore 公司);实验用玻璃与塑料器皿均以 10% HNO_3 浸泡过夜,再以超纯水冲洗备用; Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 、 K^{+} 标准储备液(1000 mg/L,中国计量科学研究院);5,5'-二硫代双(2-硝基苯甲酸)(DTNB, $\geq 98\%$, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司);硫脲、盐酸、氯化钠、氯化钾、氯化钙、氯化镁、硫酸钠、碳酸氢钠(分析纯,国药集团化学试剂有限公司);腐殖酸(上海麦克林生化科技股份有限公司)。

1.2 样品采集与前处理

以聚乙烯采样瓶分别采集自来水、城市河道水及湖水,经 $0.45 \mu\text{m}$ 微孔滤膜过滤后,加入少量 HNO_3 抑制水解与器壁吸附,在 4°C 下冷藏并尽快测定。除调节 pH 外,水样不作其他预处理即直接

进入萃取流程。

1.3 实验方法

1.3.1 Fe₃O₄@COF 制备

Fe₃O₄磁核微球的制备按照文献[13]的方法:将 1.35 g (5.0 mmol) FeCl₃·6H₂O 与 3.6 g (44 mmol) 无水乙酸钠溶于 40 mL 乙二醇,剧烈搅拌 30 min 至澄清,转入 50 mL 聚四氟乙烯内衬不锈钢反应釜,升温至 200 °C,保温 8 h;冷却至室温后用磁铁分离黑色固体,依次用超纯水和无水乙醇各洗涤 3 次,在 60 °C 下真空干燥 12 h,得粒径约 200 nm、分散性良好的 Fe₃O₄ 磁性微球。

COF 壳层经席夫碱缩合在 Fe₃O₄ 磁核表面原位生长:取 100 mg 制备好的 Fe₃O₄ 磁性微球,超声分散于 6 mL *V*(均三甲苯):*V*(1,4-二氧六环)=1:1 中,依次加入 21 mg (0.10 mmol) 1,3,5-三醛基间苯三酚 (Tp)、16 mg (0.15 mmol) 对苯二胺 (Pa) 和 0.5 mL (6 mol/L) 乙酸水溶液作催化剂,氮气保护下于 120 °C 回流反应 72 h;磁分离后以 *N,N*-二甲基甲酰胺和丙酮各洗涤 3 次,60 °C 真空干燥 12 h,得核壳结构 Fe₃O₄@COF。

1.3.2 Fe₃O₄@COF-SH 制备

巯基经硫-烯点击反应引入 COF 骨架:取 100 mg Fe₃O₄@COF 超声分散于 10 mL 无水甲醇中,加入 0.5 mL 1,6-己二硫醇与 10 mg 光引发剂 DMPA,氮气鼓泡 30 min 充分除氧;在室温 (25 °C) 下以 365 nm 紫外光 (功率约 100 W) 持续照射 4 h 并搅拌,使二硫醇一端的巯基与 COF 骨架活性 C=C 键发生自由基加成,另一端游离巯基保留为捕获 Cd²⁺ 的螯合位点;反应完成后经磁分离,依次用无水甲醇洗涤 3 次以除去未反应的二硫醇与引发剂,60 °C 真空干燥 12 h,即得核壳结构吸附剂 Fe₃O₄@COF-SH。

1.3.3 材料表征

扫描电镜测试:采用场发射扫描电子显微镜,取少量干燥粉末超声分散于无水乙醇,滴于硅片上自然晾干。测试前对样品喷金处理 60 s。设置加速电压 5 kV,分别采集 Fe₃O₄、Fe₃O₄@COF 及 Fe₃O₄@COF-SH 的形貌图像。

红外光谱测试:采用傅里叶变换红外光谱仪 (FT-IR) 表征样品表面官能团,将约 1 mg 干燥样品与 150 mg 光谱纯 KBr 在玛瑙研钵中充分研磨混匀后压制成透明薄片;扫描波数范围为 4000~400 cm⁻¹,分辨率 4 cm⁻¹,累积扫描 32 次。对比反应前后

C=N、C=C 及 S-H 等特征振动峰的变化。

X 射线衍射: X 射线衍射仪 (XRD) 分析以 Cu K α 为辐射源 ($\lambda=0.15406$ nm),管电流 40 mA,管电压 40 kV; 2θ 范围 1°~80°,扫描速率 2°/min,步长 0.02°。

比表面与孔径分析:采用全自动比表面积与孔径分析仪,在 77 K 液氮温度下测定样品的 N₂ 吸附-脱附等温线。测试前样品在 120 °C 真空脱气活化 12 h。以 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 法计算比表面积,Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 法及非局域密度泛函理论 (NLDFT) 模型分析孔径分布与孔容,评价巯基修饰前后孔结构变化及对 Cd²⁺ 吸附的影响。

X 射线光电子能谱:以单色化 Al K α ($h\nu=1486.6$ eV) 为激发源,表面污染碳 C_{1s} (284.8 eV) 结合能为内标进行荷电校正;通过全谱扫描确定表面元素种类,对 C_{1s}、N_{1s}、O_{1s}、Fe_{2p} 及 S_{2p} 进行高分辨窄谱扫描,据此确认巯基 (-SH) 的引入,结合吸附 Cd²⁺ 后 S_{2p} 与 Cd_{3d} 峰的变化推断螯合吸附机制。

元素分析与巯基含量测定:以 CHNS 元素分析仪测定 Fe₃O₄@COF 与 Fe₃O₄@COF-SH 中碳、氮、硫的质量分数,测定前样品于 60 °C 真空干燥 12 h,每个样品平行测定 3 次。材料表面的游离巯基含量以 Ellman 试剂法测定:称取 5.0 mg 样品分散于 5.0 mL (pH 8.0) 的 Tris-HCl 缓冲溶液中,加入 0.10 mL (4 mmol/L) 5,5'-二硫代双(2-硝基苯甲酸) (DTNB) 溶液,避光振荡 30 min 后磁分离,取上清液于 412 nm 处测定吸光度,按 L-半胱氨酸标准曲线换算为游离巯基的物质的量,以单位质量吸附剂所含的巯基量表示。

1.3.4 磁固相萃取流程

移取一定体积水样,用稀 HNO₃ 或 NaOH 调节至 pH 6.0,加入 15 mg Fe₃O₄@COF-SH,恒温振荡 15 min;随后将磁铁贴于容器外壁,使吸附剂富集至壁面后,倾去上清液,以少量超纯水淋洗,加入 1.0 mL (0.5 mol/L) HNO₃ 洗脱,磁分离后取洗脱液,在 GFAAS 上测定。萃取效率(回收率)计算如下:

$$R = (c_0 V_0 - c_e V_0) / (c_0 V_0) \times 100\% \quad (1)$$

式中: c_0 为吸附前水样中 Cd²⁺ 的初始质量浓度, c_e 为吸附平衡后上清液中 Cd²⁺ 的剩余质量浓度,单位均为 $\mu\text{g/L}$; V_0 为所取水样的体积, mL。

1.3.5 选择性与基体效应实验

共存离子的影响以 100 mL 含 1.00 $\mu\text{g/L Cd}^{2+}$ 的超纯水为模型水样，按 1.3.4 流程分别加入不同倍量的 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 HCO_3^- 及腐殖酸，以测定误差不超过 $\pm 5\%$ 为判据确定各组分的允许倍数。高盐基体的影响以 Ca^{2+} (50、200、500 mg/L)、 Mg^{2+} (50、200、500 mg/L)、 Na^+ (200、1000、2000 mg/L) 及三者的混合基体进行考察，并以相同加标水平的水样不经磁固相萃取、直接进样 GFAAS 测定为参照。

1.3.6 吸附剂重复使用性能

每次萃取与洗脱完成后，以超纯水将吸附剂洗至流出液呈中性，磁分离后直接用于下一次萃取，以 100 mL 含 1.00 $\mu\text{g/L Cd}^{2+}$ 的模型水样连续考察 7 次，考察吸附剂萃取回收率的变化情况。

1.4 GFAAS 工作条件

GFAAS 主要工作参数列于表 1，石墨炉升温程序列于表 2，镉的测定波长为 228.8 nm，采用磷酸二氢铵作基体改进剂。

表 1 GFAAS 主要工作参数

Tab.1 Main operating parameters of GFAAS	
Parameter	Value/Condition
Wavelength	228.8 nm
Lamp current	4 mA
Spectral bandwidth	0.7 nm
Injection volume	20 μL
Ar flow rate	250 mL/min
Matrix modifier	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (5 g/L)

表 2 石墨炉升温程序

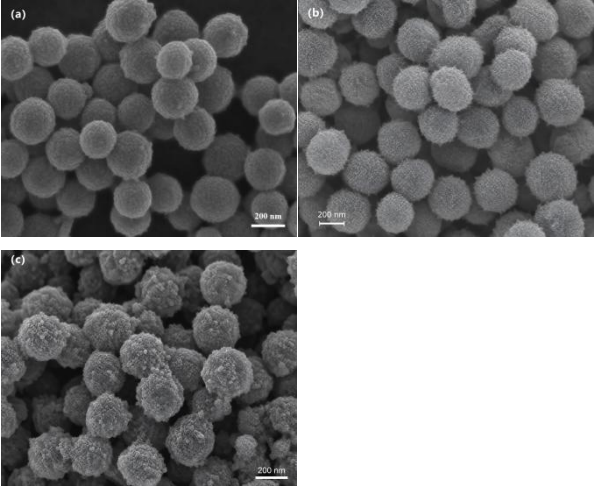
Tab.2 Temperature programme of the graphite furnace			
Stage	T/ $^{\circ}\text{C}$	Ramp time/s	Hold time/s
Drying 1	85	5	20
Drying 2	120	10	20
Ashing	500	10	20
Atomization	1800	0	3
Cleaning	2400	1	2

2 结果与讨论

2.1 材料表征

2.1.1 SEM 表征结果

图 1 给出了 Fe_3O_4 磁核微球在不同制备阶段的扫描电镜照片。合成的 Fe_3O_4 微球 (图 1a) 呈较规整的类球形，单分散性尚可，粒径集中在 200 nm 左右；放大观察见其表面并不光滑，而是由更细小的纳米晶粒堆垛而成，颗粒之间也因磁偶极吸引出现局部聚集。当 β -酮烯胺型 COF 在磁核表面原位生长之后 (图 1b)，最直观的变化是颗粒外缘明显增厚、表面由致密转为绒毛状粗糙，核壳轮廓清晰可辨。疏-烯点击修饰的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{COF-SH}$ 基本保留了母体的球形外形与核壳结构 (图 1c)，既未见壳层剥落、碎裂，也没有出现团聚加剧，仅表面粗糙度稍有上升，说明了后修饰这一步对材料骨架的扰动十分有限。



a. Fe_3O_4 ; b. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{COF}$; c. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{COF-SH}$

图 1 Fe_3O_4 磁核微球在不同制备阶段的 SEM 表征
Fig.1 SEM characterization of Fe_3O_4 magnetic core microspheres at different preparation stages

2.1.2 红外光谱测试结果

采用 FT-IR 对 Fe_3O_4 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{COF}$ 及 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{COF-SH}$ 的表面官能团进行了表征，如图 2 所示。从图中发现 3 条谱线在约 580 cm^{-1} 处均存在一个强吸收，归属于 Fe-O 的伸缩振动，证实了 Fe_3O_4 磁核可稳定存在于复合材料中。与 Fe_3O_4 相比， $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{COF}$ 谱图中原料 Tp 位于 1640 cm^{-1} 附近的 C=O 吸收峰以及 Pa 中 $-\text{NH}_2$ 的伸缩振动峰基本消失，在约 1580 cm^{-1} 及 1250 cm^{-1} 处出现归属于 C=C 与 C-N 的特征吸收峰，证实了 Tp 与 Pa 经席夫碱缩合反应产生酮-烯胺互变异构，形成了 β -酮烯胺型 COF 骨架^[14]。经巯基修饰后， $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{COF-SH}$ 谱图在 2550 cm^{-1} 附近出现一微弱但可辨的 S-H 伸缩振动峰，同时 C=C 吸收峰强度相比

$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{COF}$ 有所减弱, 说明部分 $\text{C}=\text{C}$ 键参与了硫-烯加成反应, 巯基已成功接枝至 COF 骨架。

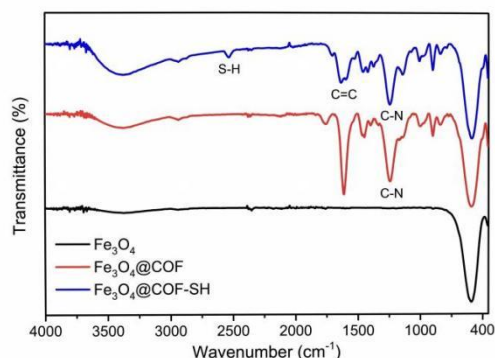


图2 Fe_3O_4 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{COF}$ 与 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{COF-SH}$ 的 FT-IR

Fig.2 FT-IR spectra of Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{COF}$ and $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{COF-SH}$

2.1.3 X 射线衍射试验结果

利用 XRD 对样品的晶体结构与 COF 的结晶性进行了分析, 结果见图 3。在 Fe_3O_4 的广角衍射图谱中, 2θ 约为 30.1° 、 35.5° 、 43.1° 、 53.5° 、 57.0° 和 62.6° 处出现了 6 组特征衍射峰, 分别对应于反尖晶石结构 Fe_3O_4 的(220)、(311)、(400)、(422)、(511)和(440)晶面 (JCPDS No. 19-0629), 表明所制磁核为结晶良好的 Fe_3O_4 。在 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{COF}$ 的衍射图谱中发现小角区域 2θ 约 4.7° 处出现一较强衍射峰, 归属于其(100)晶面, 反映出 COF 规整有序的周期性孔道结构; 2θ 约 26° 附近的宽峰对应 COF 层间的 $\pi-\pi$ 堆叠(001)。在 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{COF}$ 与 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{COF-SH}$ 谱图中, 既保留了 Fe_3O_4 的尖晶石特征峰, 又观察到 COF 的低角度(100)特征峰, 证实二者成功复合为核壳结构, 其中 COF 特征峰相对较弱。经巯基后修饰, 材料各特征衍射峰位置基本不变, 表明硫-烯点击反应未破坏 Fe_3O_4 的晶体结构与 COF 的层状有序性。

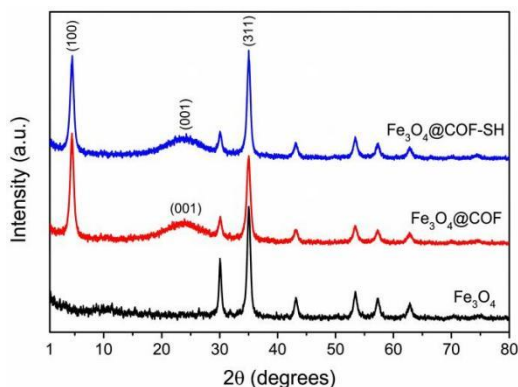


图3 Fe_3O_4 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{COF}$ 与 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{COF-SH}$ 的 XRD 谱图

Fig.3 XRD patterns of Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{COF}$ and $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{COF-SH}$

2.1.4 比表面与孔径分析结果

采用 N_2 吸附脱附实验表征了材料的比表面积与孔隙结构 (图 4), 相关数据汇总于表 3。三个样品的吸附-脱附等温线均呈典型的 IV 型, 且在中高相对压力区存在回滞环, 表明材料中存在介孔结构。从表 3 可以看出, 裸 Fe_3O_4 的孔径较大, 比表面积较低只有 $58 \text{ m}^2/\text{g}$; COF 壳层 Fe_3O_4 磁核表面原位生长后比表面积陡增至 $194 \text{ m}^2/\text{g}$, 总孔容从 0.19 升到 $0.30 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。经巯基修饰后, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{COF-SH}$ 的比表面积与孔容相比 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{COF}$ 有所下降, 可归因于接枝的己二硫醇链占据了部分 COF 孔道空间, 亦从侧面佐证了巯基被成功引入到吸附材料结构中^[15]。

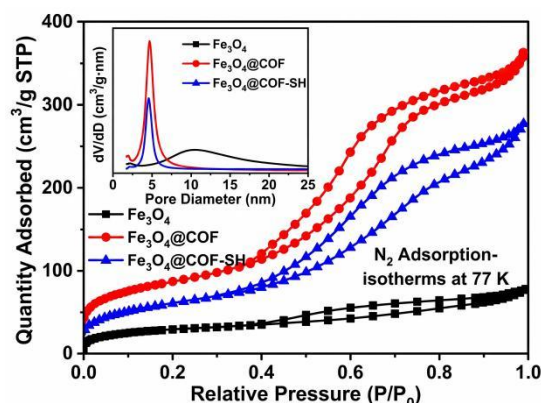


图4 Fe_3O_4 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{COF}$ 与 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{COF-SH}$ 的 N_2 吸附-脱附等温线 (插图: 孔径分布)

Fig.4 N_2 adsorption-desorption isotherms of Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{COF}$ and $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{COF-SH}$ (inset: pore size distribution)

表3 各材料的比表面积与孔结构参数

Tab.3 Specific surface area and pore structure parameters of the materials

Sample	$S_{\text{BET}}(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$ 1)	Total pore volume($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	Average pore diameter(nm)
Fe_3O_4	58	0.19	9.8
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{COF}$	194	0.30	4.6
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{COF-SH}$	155	0.23	4.1

2.1.5 X 射线光电子能谱

借助 XPS 全面分析材料表面元素组成、化学状态以及对 Cd^{2+} 的吸附机制（图 5）。由全谱（图 5a）可知， $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{COF-SH}$ 表面主要含有 C、N、O、Fe 和 S 5 种元素，各元素相对原子含量列于表 4。作为对照，未经巯基修饰的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{COF}$ 全谱中未出现 S 信号，说明材料中的硫确由巯-烯点击反应引入。在 S_{2p} 高分辨谱（图 5b）中，可分峰拟合得到位于约 163.5 eV 与 164.7 eV 的两个峰，分别对应 $\text{S}_{2p_{3/2}}$ 与 $\text{S}_{2p_{1/2}}$ ，归属于 -SH/C-S，巯基以共价方式接枝于骨架。吸附 Cd^{2+} 后，全谱中新增 Cd_{3d} 信号，在 405.3 eV 和 412.1 eV 处出现 $\text{Cd}_{3d_{5/2}}$ 与 $\text{Cd}_{3d_{3/2}}$ 双峰； S_{2p} 峰向低结合能方向偏移约 0.6 eV，表明硫原子的孤对电子与 Cd^{2+} 产生配位，形成 Cd-S 键。

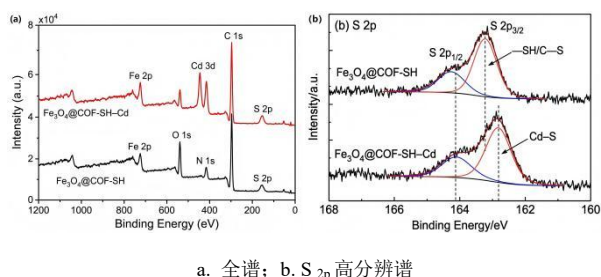


图 5 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{COF-SH}$ 及其吸附 Cd^{2+} 前后的 XPS 谱图

Fig.5 XPS spectra of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{COF-SH}$ before and after Cd^{2+} adsorption

2.1.6 巯基含量的定量测定

为定量说明巯基的接枝水平，对 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{COF}$ 与 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{COF-SH}$ 进行了 CHNS 元素分析，以 Ellman 试剂法测定了材料的游离巯基含量，连同 XPS 表面元素原子分数一并列于表 4。未经修饰的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{COF}$ 中硫的质量分数低于 0.05%，XPS 全谱未出现 S_{2p} 信号；经巯-烯点击反应后， $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{COF-SH}$ 中硫的质量分数升至 6.28%，XPS 测得的表面 S 原子分数为 4.8%，Ellman 法测得游离巯基含量为 0.94 mmol/g。按 1,6-己二硫醇一端与骨架 C=C 加成、另一端保留游离巯基计算，硫含量对应的接枝量约为 0.98 mmol/g，与 Ellman 法的结果基本吻合，二者之间的差值可归因于部分巯基位于孔道深处而未能与 DTNB 充分反应。上述定量结果与 FT-IR 中 2550 cm^{-1} 处的 S-H 伸缩振动、比表面积与孔容的同步下降相互印证，共同支持巯基已被引入 COF 骨架。

表 4 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{COF}$ 与 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{COF-SH}$ 的元素组成及巯基含量^注

Tab.4 Elemental composition and thiol content of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{COF}$ and $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{COF-SH}$

Sample	C/%	N/%	O/%	S/%	w(S)/%	c(-SH)/(mmol · g ⁻¹)
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{COF}$	72.6	9.8	14.5	N.D.	<0.05	N.D.
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{COF-SH}$	68.9	8.9	14.6	4.8	6.28	0.94

注：C、N、O、S 为 XPS 测得的表面元素原子分数；w(S)为元素分析测得的硫质量分数；c(-SH)为 Ellman 法测得的游离巯基含量；N.D.表示未检出。

2.2 不同材料对 Cd^{2+} 的萃取性能比较

为区分 COF 壳层与巯基功能化各自的贡献，在相同条件下，比较了 Fe_3O_4 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{COF}$ 与 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{COF-SH}$ 对 Cd^{2+} 的萃取回收率，并按 2.5 的方法测得三者的最大吸附量，结果见表 5。裸 Fe_3O_4 仅能依靠表面羟基与 Cd^{2+} 发生较弱的静电作用和表面络合，回收率为 21.4%；包覆 COF 壳层后比表面积由 $58\text{ m}^2/\text{g}$ 增至 $194\text{ m}^2/\text{g}$ ，骨架中的酮烯胺基团提供了 N、O 给体位点，回收率升至 56.8%；进一步接枝巯基后，尽管孔道被己二硫醇链部分占据、比表面积降至 $155\text{ m}^2/\text{g}$ ，回收率却提高到 97.5%，最大吸附量也由 48.6 mg/g 增至 130.7 mg/g 。比表面积下降而萃取效率反而上升，说明性能的提升主要来自巯基所提供的高亲和力配位位点，而非单纯的比表面积效应；COF 壳层的作用在于为巯基提供高密度且易于接近的接枝骨架。

表 5 3 种材料对 Cd^{2+} 的萃取性能比较^注

Tab.5 Comparison of the extraction performance of the three materials for Cd^{2+}

Adsorbent	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	c(-SH)/(mmol · g ⁻¹)	R/%	RSD/%	$q_m/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$
Fe_3O_4	58	N.D.	21.4	4.5	12.8
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{COF}$	194	N.D.	56.8	3.8	48.6
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{COF-SH}$	155	0.94	97.5	2.4	130.7

注：萃取条件为 100 mL 水样、 $\rho(\text{Cd}^{2+})=1.00\text{ }\mu\text{g/L}$ 、pH 6.0、吸附剂 15 mg、振荡 15 min， $n=3$ ； q_m 为 Langmuir 拟合所得最大吸附量。

2.3 实验条件优化

各条件优化实验均以 100 mL 含 $1.00\text{ }\mu\text{g/L}$ Cd^{2+} 的超纯水为模型水样，除所考察的因素外，其余条件按 1.3.4 执行；洗脱液定容至 1.0 mL 后上机测定，回收率以洗脱液中测得的镉量与加入总量之比

计算,每一条件平行测定3次,以平均值报出,各点的RSD均不大于4.5%。

2.3.1 水体 pH 的影响

图6记录了pH 2.0~8.0区间内 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{COF-SH}$ 富集水中 Cd^{2+} 的萃取效率(回收率)变化。可以看出,在pH 2.0~3.0时,回收率明显偏低:高浓度 H^+ 与 Cd^{2+} 竞争硫给体位点,抑制-SH向亲和力更强的硫醇盐(-S-)解离,使 Cd-S 配位难以充分建立^[16]。当pH升至4.0~6.0,由于上述效应渐次缓解,巯基的螯合能力得以释放,回收率随之快速攀升,在pH 6.0附近达到峰值。pH为2.0、3.0、4.0、5.0、6.0、7.0和8.0时,测得的回收率依次为20.6%、38.4%、72.3%、90.7%、97.5%、92.1%和81.5%。继续提高pH,由于在此条件下 Cd^{2+} 水解生成 $\text{Cd}(\text{OH})^+$ 、 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 等,使游离 Cd^{2+} 活度下降,回收率转而回落。权衡萃取效率与体系稳定性,确定最佳实验pH为6.0。

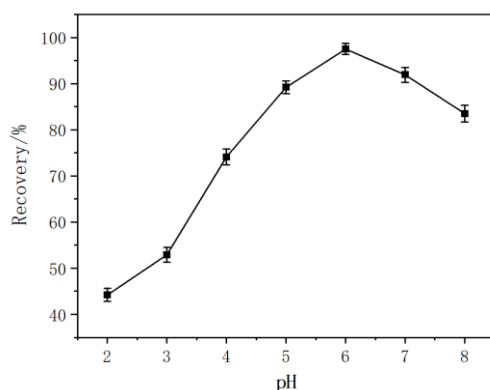


图6 溶液pH对 Cd^{2+} 回收率的影响

Fig.6 Effect of solution pH on the recovery of Cd^{2+}

2.3.2 吸附剂用量

吸附剂用量决定了可供 Cd^{2+} 结合的活性位点数量的。固定其余条件,考察了 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{COF-SH}$ 在5~25 mg范围内的萃取表现(图7)。用量由5 mg增至15 mg时,回收率自67.0%迅速升至97.5%,5、10、15、20、25 mg所对应的回收率依次为67.0%、85.3%、97.5%、98.1%和97.9%,这可能是由于位点数目增加提高了对痕量 Cd^{2+} 的捕获概率。继续加大吸附剂加入量,回收率仅在98%上下小幅波动,这说明15 mg吸附剂提供的巯基位点相对于水样中痕量 Cd^{2+} 已明显过量,再增加吸附剂对萃取效率已无实质贡献,反而徒增材料消耗。故选定15 mg为最佳用量。

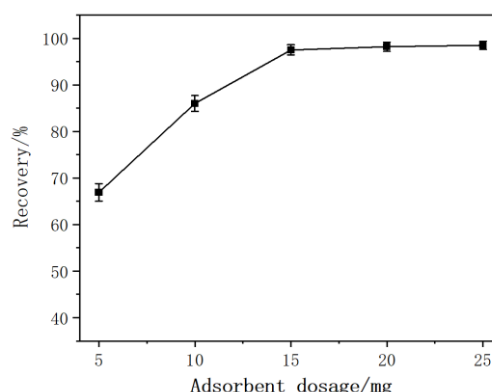


图7 吸附剂用量对 Cd^{2+} 回收率的影响

Fig.7 Effect of adsorbent dosage on the recovery of Cd^{2+}

2.3.3 萃取时间

图8追踪了萃取时间在2~30 min内,水样中 Cd^{2+} 萃取回收率随萃取时间增长的变化趋势。可以看出,萃取时间在2~10 min,回收率随萃取时间增加上升迅速,10 min时已接近93%;这一现象可能得益于 β -酮烯胺型COF规整的介孔孔道——较短的扩散路径与高度暴露的巯基位点共同缩短了 Cd^{2+} 自溶液主体向结合位点的传质距离,使 Cd-S 配位得以高效进行^[17]。10~15 min后增幅明显趋缓,至15 min基本达到吸附平衡;2、5、10、15、20、30 min所对应的回收率依次为41.2%、73.6%、92.8%、97.5%、97.9%和98.0%;继续延长至20、30 min,回收率不再显著提升,因此,可确定15 min为最佳萃取时间。

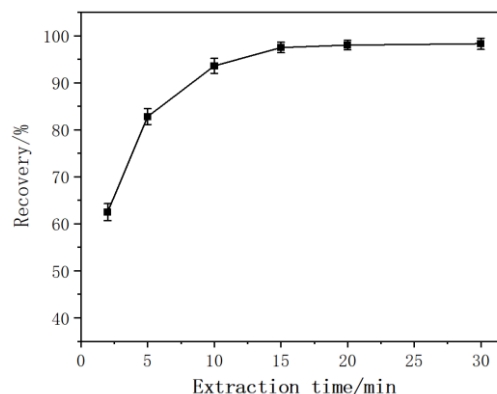


图8 萃取时间对 Cd^{2+} 回收率的影响

Fig.8 Effect of extraction time on the recovery of Cd^{2+}

2.3.4 样品体积

固定加入的 Cd^{2+} 总量,将其分别配制于体积为10~250 mL的水样中,按优化流程萃取后考察回收率,如图9所示。结果表明,样品体积不超过100 mL时, Cd^{2+} 富集回收率可保持在95%以上,当体

积增至 150 mL 及以上, 回收率明显下滑, 这是因为在既定的吸附剂用量与萃取时间下, 过大的体积稀释了 Cd^{2+} 并延长了达到吸附平衡所需的时间, 部分目标元素未及被有效捕获而发生穿透。10、25、50、100、150、200、250 mL 所对应的回收率依次为 98.2%、98.0%、97.6%、97.5%、88.4%、76.9% 和 63.5%。所用的洗脱液体积为 1.0 mL, 以 100 mL 为最大处理体积, 方法的理论富集倍数可达 100; 以富集前后工作曲线斜率之比计算, 实测富集倍数为 96。

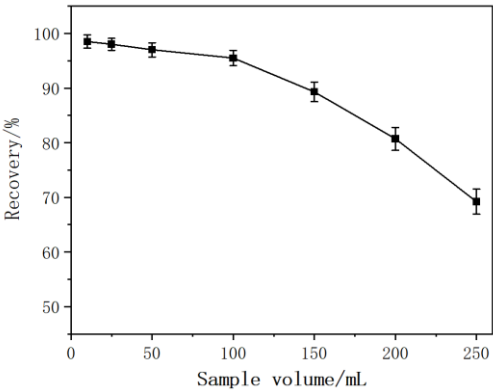


图 9 样品体积对 Cd^{2+} 回收率的影响

Fig.9 Effect of sample volume on the recovery of Cd^{2+}

2.3.5 洗脱条件的优化

洗脱环节决定了被富集的镉能否定量转入测定体系。以 100 mL 含 1.00 $\mu\text{g/L}$ Cd^{2+} 的模型水样为对象, 考察了洗脱剂种类、浓度与体积的影响, 结果见表 6。同浓度下 HNO_3 的洗脱能力优于 HCl , 这与 NO_3^- 不易与 Cd^{2+} 形成稳定配合物、 H^+ 对巯基位点的竞争更为直接有关。 HNO_3 浓度由 0.1 mol/L 增至 0.5 mol/L 时, 回收率由 68.5% 升至 97.5%, 继续提高至 1.0 mol/L 已无明显增益; 在 0.5 mol/L HNO_3 中加入 0.1 mol/L 硫脲后回收率略有提高, 但硫脲会在石墨炉中引入额外的背景吸收, 故未采用。洗脱体积由 0.5 mL 增至 1.0 mL 时回收率明显上升, 增至 2.0 mL 时不再提高, 富集倍数反而减半。兼顾洗脱效率与富集倍数, 选定 1.0 mL (0.5 mol/L) NO_3^- 为洗脱条件。稀硝酸即可将镉定量洗脱, 也说明镉在吸附剂上的结合以可逆的配位作用为主。

表 6 洗脱条件对 Cd^{2+} 回收率的影响[±]

Tab.6 Effect of elution conditions on the recovery of Cd^{2+}				
Eluent	$c/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	V/mL	R/%	RSD/%
HNO_3	0.1	1.0	68.5	3.6
HNO_3	0.3	1.0	88.2	3.1

Eluent	$c/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	V/mL	R/%	RSD/%
HNO_3	0.5	1.0	97.5	2.4
HNO_3	1.0	1.0	97.8	2.7
HCl	0.5	1.0	91.3	3.3
$\text{HNO}_3 + \text{thiourea}$	0.5+0.1	1.0	98.1	2.9
HNO_3	0.5	0.5	82.6	4.1
HNO_3	0.5	2.0	98.0	2.5

注: 模型水样为 100 mL、 $\rho(\text{Cd}^{2+})=1.00 \mu\text{g/L}$, $n=3$ 。

2.4 选择性与基体效应

2.4.1 共存离子的影响

以 100 mL 含 1.00 $\mu\text{g/L}$ Cd^{2+} 的模型水样为对象, 测定误差不超过 $\pm 5\%$ 为判据考察了常见共存组分的允许倍数, 结果见表 7。碱金属与碱土金属离子对测定几乎没有影响, Na^+ 的允许倍数达 1×10^5 , K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 达 5×10^4 。过渡金属离子的允许倍数则明显下降, Zn^{2+} 、 Mn^{2+} 为 2×10^3 倍, Ni^{2+} 、 Fe^{3+} 为 1×10^3 倍, Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 仅为 5×10^2 倍。 Cu^{2+} 与 Pb^{2+} 同属软酸或交界酸, 能够与巯基形成较稳定的硫配合物, 浓度较高时会与 Cd^{2+} 竞争结合位点。可见, 本方法的选择性主要体现为对高盐基体的耐受; 对于铜、铅含量显著高于镉的水体, 宜先行稀释或适当减小取样体积, 必要时辅以标准加入法校正。阴离子中 HCO_3^- 的允许倍数相对较低 (2×10^4), 可能与其缓冲作用改变了体系的实际 pH 有关; 腐殖酸在 100 倍以内不影响测定。

表 7 共存组分对 Cd^{2+} 测定的影响[±]

Tab.7 Effect of coexisting species on the determination of Cd^{2+}			
Coexisting species	Added as	Tolerance ratio	R/%
Na^+	NaCl	1×10^5	98.2
K^+	KCl	5×10^4	97.6
Ca^{2+}	CaCl_2	5×10^4	96.8
Mg^{2+}	MgCl_2	5×10^4	97.1
Zn^{2+}	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	2×10^3	96.2
Mn^{2+}	MnCl_2	2×10^3	97.0
Ni^{2+}	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	1×10^3	96.5
Fe^{3+}	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	1×10^3	95.4
Cu^{2+}	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	5×10^2	95.1
Pb^{2+}	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	5×10^2	94.8
Cl^-	NaCl	1×10^5	98.2
SO_4^{2-}	Na_2SO_4	5×10^4	97.4
NO_3^-	NaNO_3	5×10^4	98.0

Coexisting species	Added as	Tolerance ratio	R/%
HCO ₃ ⁻	NaHCO ₃	2 × 10 ⁴	96.3
Humic acid	-	1 × 10 ²	95.6

注：允许倍数指测定误差不超过±5%时，共存组分与 Cd²⁺的质量浓度之比， $\rho(\text{Cd}^{2+})=1.00\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ， $n=3$ 。

2.4.2 高盐基体的影响

为进一步说明方法对高盐基体的适应性，在 100 mL 含 1.00 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ Cd²⁺的超纯水中分别加入不同质量浓度的 Ca²⁺、Mg²⁺、Na⁺及三者的混合基体，以相同加标水平的水样不经磁固相萃取、直接进样 GFAAS 测定作为对照，结果见表 8。直接进样时 Ca²⁺与 Mg²⁺的存在使测定值系统偏高， $\rho(\text{Ca}^{2+})$ 为 500 mg/L 时回收率达 158.0；Na⁺使测定值偏低， $\rho(\text{Na}^{+})$ 为 2000 mg/L 时回收率降至 69.0%，与氯化钠对镉原子化过程的抑制及气相中的相互作用有关。富集后的上述基体在洗脱之前已随上清液被除去，各水平下的回收率均在 96.0%~99.0%之间，RSD 不大于 3.2%。

表 8 高盐基体共存时 Cd²⁺的测定结果

Tab.8 Determination of Cd²⁺ in the presence of high-salinity matrices

Matrix	$\rho_{\text{direct}}/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	$R_{\text{direct}}/\%$	$\rho_{\text{MSPE}}/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	$R_{\text{MSPE}}/\%$	RSD/%
None	0.99	99.0	0.98	98.0	2.2
Ca ²⁺ 50 mg·L ⁻¹	1.12	112.0	0.98	98.0	2.4
Ca ²⁺ 200 mg·L ⁻¹	1.31	131.0	0.97	97.0	2.6
Ca ²⁺ 500 mg·L ⁻¹	1.58	158.0	0.96	96.0	3.0
Mg ²⁺ 50 mg·L ⁻¹	1.09	109.0	0.99	99.0	2.3
Mg ²⁺ 200 mg·L ⁻¹	1.24	124.0	0.97	97.0	2.5
Mg ²⁺ 500 mg·L ⁻¹	1.46	146.0	0.96	96.0	2.9
Na ⁺ 200 mg·L ⁻¹	0.91	91.0	0.99	99.0	2.1
Na ⁺ 1000 mg·L ⁻¹	0.78	78.0	0.98	98.0	2.7
Na ⁺ 2000 mg·L ⁻¹	0.69	69.0	0.96	96.0	3.2
Mixed*	1.42	142.0	0.97	97.0	2.8

2.5 吸附等温线与吸附机理

在确定了最佳的萃取条件之后，进一步考察 Fe₃O₄@COF-SH 对镉的负载能力与吸附规律。称取吸附剂 20 mg，分别投入 50 mL 初始浓度为 10~200 mg/L 的 Cd²⁺溶液，于 pH 6.0、298 K 下振荡至平衡，按平衡浓度算得对应的平衡吸附量 q_e ，结果见图 10。随平衡浓度 c_e 升高， q_e 起初快速攀升，达到 60 mg/L 后增势明显放缓，曲线末端几近水平，

这主要是因为巯基位点数量有限，当位点被 Cd²⁺占据殆尽，材料负载便触及上限。分别以 Langmuir 和 Freundlich 方程对等温数据加以拟合，原始数据见表 9，拟合参数见表 10。两相对照，Langmuir 模型的相关系数 R^2 为 0.9998，高于 Freundlich 模型 0.9424；由 Langmuir 线性化式的斜率反推得最大吸附量 q_m 为 130.7 mg/g，Langmuir 常数 K_L 为 0.0492 L/mg。相应的分离因子 $R_L=1/(1+K_Lc_0)$ 在 0.092~0.670 之间，均处于 0~1 区间，表明该条件下的吸附在热力学上是有利的。

表 9 Fe₃O₄@COF-SH 对 Cd²⁺的吸附等温线数据

Tab.9 Adsorption isotherm data of Cd²⁺ onto Fe₃O₄@COF-SH

$c_0/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	$c_e/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	$q_e/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$c_e/q_e/(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	$\ln c_e$	$\ln q_e$
10	3.05	17.38	0.175	1.115	2.855
20	6.88	32.80	0.210	1.929	3.490
40	16.42	58.95	0.279	2.799	4.077
60	29.36	76.60	0.383	3.380	4.339
80	43.97	90.08	0.488	3.784	4.501
100	61.15	97.13	0.630	4.113	4.576
120	78.30	104.25	0.751	4.361	4.647
150	106.55	108.63	0.981	4.669	4.688
200	153.60	116.00	1.324	5.034	4.754

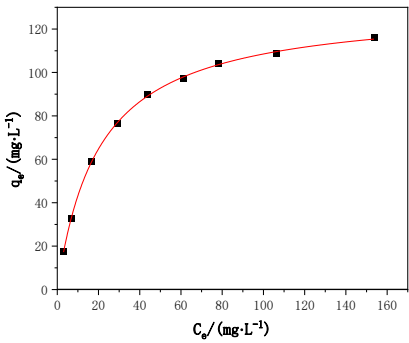


图 10 Cd²⁺在 Fe₃O₄@COF-SH 上的吸附等温线(Langmuir 拟合)

Fig.10 Adsorption isotherm of Cd²⁺ onto Fe₃O₄@COF-SH (Langmuir fit)

表 10 Langmuir 与 Freundlich 模型的拟合参数^注

Tab.10 Fitting parameters of the Langmuir and Freundlich models

Model	Parameter	Value
Langmuir	$q_m/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	130.7
Langmuir	$K_L/(\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$	0.0492
Langmuir	R^2	0.9998
Langmuir	R_L	0.092~0.670
Freundlich	$K_F/((\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}) \cdot (\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})^{1/n})$	10.1
Freundlich	$1/n$	0.485
Freundlich	R^2	0.9424

注: R_L 为 $c_0=10\sim200 \text{ mg/L}$ 范围内的分离因子。

关于 Cd-S 配位的判断,除 S_{2p} 结合能的位移之外,还可由以下几方面相互佐证:(1) pH 的影响表现为酸性条件下回收率显著降低、pH 6.0 附近达到峰值,与-SH 解离为-S⁻后配位能力增强的趋势一致;(2) 共存离子实验显示同为软酸或交界酸的 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 干扰最强,而硬酸性质的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Na^+ 几乎不干扰,符合软硬酸碱原则所预期的选择性次序;(3) 未接枝巯基的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{COF}$ 回收率仅为 56.8%,巯基的引入使回收率与最大吸附量同步提高;(4) 0.5 mol/L HNO_3 即可将镉定量洗脱,说明结合方式以可逆配位为主,而非不可逆的化学沉积。由 $q_m=130.7 \text{ mg/g}$ 换算得到的镉负载量为 1.16 mmol/g,高于 Ellman 法测得的游离巯基含量 0.94 mmol/g,表明在高浓度条件下除 Cd-S 配位外,COF 骨架中的 N、O 给体以及孔道内的静电作用也参与了吸附。

2.6 吸附剂的重复使用性能

每次萃取完成后以 1.0 mL (0.5 mol/L) HNO_3 洗脱,再用超纯水洗至流出液呈中性,磁分离后直接用于下一次萃取。对 100 mL 含 $1.00 \mu\text{g/L}$ Cd^{2+} 的模型水样连续萃取发现,第 1~6 次的回收率依次为 97.5%、97.1%、96.8%、96.0%、95.2%和 93.6%,第 7 次降至 89.4%。回收率的缓慢下降主要与部分巯基在反复酸洗和暴露过程中被氧化为二硫键或磺酸基有关。在实际应用中,建议将同一批吸附剂的重复使用次数控制在 6 次以内,并以加标回收实验监控其性能。

2.7 方法性能

在优化后的萃取与测定条件下,取系列质量浓度的 Cd^{2+} 标准水样,按 1.3.4 的流程完整处理后上机检测,以积分吸光度 A 对质量浓度 ρ 线性拟合,绘制工作曲线;线性范围、检出限与定量限均以水样中 Cd^{2+} 的质量浓度计。结果显示, Cd^{2+} 在 0.05~5.0 $\mu\text{g/L}$ 范围内吸光度随浓度线性递增,回归方程

为 $A=0.0573\rho+0.0021$, 相关系数 $R^2=0.9994$ 。平行测定 11 份试剂空白,分别按照空白标准偏差的 3 倍 (3σ) 与 10 倍 (10σ) 计算得方法检出限 (LOD) 和定量限 (LOQ) 分别为 0.008 和 0.027 $\mu\text{g/L}$,远低于 GB 3838-2002 和 WHO 规定的水体中痕量镉限值。为了有效衡量方法的精密度与准确度,对浓度为 1.0 $\mu\text{g/L}$ Cd^{2+} 的水样平行萃取测定 7 次, RSD 为 2.8%。方法的主要性能参数汇总于表 11。

表 11 方法的主要性能参数

Tab.11 Analytical performance of the proposed method	
Parameter	Value
Linear range	0.05~5.0 $\mu\text{g/L}$
Regression equation	$A=0.0573\rho+0.0021$
R^2	0.9994
LOD (3σ , $n=11$)	0.008 $\mu\text{g/L}$
LOQ (10σ , $n=11$)	0.027 $\mu\text{g/L}$
RSD (1.0 $\mu\text{g/L}$, $n=7$)	2.8%
Theoretical EF	100 (100 mL→1.0 mL)
Measured EF	96
Maximum sample volume	100 mL
Elution	1.0 mL, 0.5 mol/L HNO_3
Adsorbent dosage	15 mg
q_m	130.7 mg/g
Spiked recovery	96.5%~98.5%
Pretreatment time	20 min
Reusability	6 ($R\geq 93\%$)

2.8 实际样品分析结果

将方法用于自来水、河水及湖水中痕量镉的测定,并辅以加标回收实验考察准确度,结果列于表 12。3 种水样经 0.45 μm 微孔滤膜过滤、调 pH 至 6.0 后,未作其他处理即直接进入萃取与测定流程。测试结果显示,自来水中未检出镉,河水与湖水的本底含量分别为 0.310.17 $\mu\text{g/L}$,均远低于 GB 3838-2002 规定的限值。向各水样分别加入 1.002.00 $\mu\text{g/L}$ 的 Cd^{2+} 标准后,回收率介于 96.5%~98.5%,相对标准偏差 ($n=3$) 不超过 2.9%。

表 12 实际水样中镉的测定结果及加标回收率

Tab.12 Determination of Cd in real water samples and spiked recoveries ($n=3$)

Sample	Found /($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	Added /($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	Determined /($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	Recovery /%	RSD /%
Tap	N.D.	1.00	0.98	98.0	2.6
water		2.00	1.97	98.5	2.1
River	0.31	1.00	1.28	97.0	2.9
water		2.00	2.24	96.5	2.3
Lake	0.17	1.00	1.14	97.0	2.7
water		2.00	2.12	97.5	2.0

2.9 与已有方法的性能比较

将本方法与已见报道的几种水中镉测定方法在线性范围、检出限与精密度等方面作了比较,结果列于表 13。与浊点萃取法和常规固相萃取法相比,本方法检出限降低了一个数量级以上,且吸附剂用量仅 15 mg,单个样品的前处理时间约 20 min。

表 13 本方法与已有镉测定方法的性能比较
Tab.13 Comparison of the proposed method with reported methods for cadmium determination

Method	Linear range/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	LOD/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	RSD/%	Ref.
CPE-FAAS	5.0~75.0	1.3	≤ 2.8	[18]
SPE-FAAS	2.0~40.0	0.6	< 1.9	[19]
MSPE-GFAAS	0.05~5.0	0.008	≤ 4.3	the proposed method

3 结论

研究将磁性内核、共价有机框架壳层与巯基螯合位点集于一体,制备出核壳结构吸附剂 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{COF-SH}$,建立了磁固相萃取-石墨炉原子吸收光谱法测定水中痕量镉的分析方法。 Fe_3O_4 磁核材料省去了传统柱式固相萃取的装柱与离心; β -酮烯胺型 COF 以其规整介孔与大比表面积为巯基的高密度负载提供了骨架支撑;引入的巯基借 Cd-S 软-软配位显著提高了对镉的亲合力;相同条件下 Fe_3O_4 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{COF}$ 与 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{COF-SH}$ 的萃取回收率依次为 21.4%、56.8%和 97.5%,最大吸附量依次为 12.8、48.6 和 130.7 mg/g。共存离子实验表明, Na^+ 在 1×10^5 倍、 Ca^{2+} 与 Mg^{2+} 在 5×10^4 倍以内均不影响测定,而同属软酸或交界酸的 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 允许倍数为 5×10^2 倍,方法的选择性主要体现为对高盐基体的耐受;在 Ca^{2+} 或 Mg^{2+} 为 500 mg/L、 Na^+ 为

2000 mg/L 时,直接进样测定的回收率在 69.0%~158.0%之间,而经本方法富集后仍保持在 96.0%以上。优化条件下,方法检出限 0.008 $\mu\text{g/L}$,实际水样加标回收率介于 96.5%~98.5%,吸附剂可重复使用 6 次,满足基层实验室对低成本痕量镉监测的需求。

参考文献:

[1] Qin N, Tuerxunbieke A, Liu Y W, Hou R, Xu X Y, Guan J C, Duan X L. *Environ. Sci.*, 2022, **43**(4): 1863-1872. 秦宁, 阿依博塔·吐尔逊别克, 刘运炜, 侯荣, 徐翔宇, 官家丞, 段小丽. 环境科学, 2022, **43**(4): 1863-1872.

[2] GB 3838-2002. Environmental Quality Standards for Surface Water. 2002-6-1. GB 3838-2002. 地表水环境质量标准. 2002-6-1.

[3] Wang J L, Liu Z Y, Liu Y, Wang J. *Phys. Test. Chem. Anal. Part B Chem. Anal.*, 2022, **58**(3): 324-328. 王记鲁, 刘振羽, 刘跃, 王静. 理化检验-化学分册, 2022, **58**(3): 324-328.

[4] An S P, Deng D, Ning W, Luo F Y, Qin Y. *Phys. Test. Chem. Anal. Part B Chem. Anal.*, 2023, **59**(7): 853-855. 安身平, 邓丹, 宁伟, 罗凤焱, 秦毅. 理化检验-化学分册, 2023, **59**(7): 853-855.

[5] Ghorbani M, Akbarzade S, Aghamohammadhasan M, Seyedin O, Afshar Lahoori N. *Anal. Methods*, 2018, **10**(17): 2041-2047.

[6] Chen B B, Yang G G, Zhang Z E. *Phys. Test. Chem. Anal. Part B: Chem. Anal.*, 2025, **61**(4): 424-429. 陈蓓蓓, 杨光冠, 张占恩. 理化检验-化学分册, 2025, **61**(4): 424-429.

[7] Wang L, Wang Q, Song X, Hang X Y, Feng X Q, Xu R, Wang Y. *J. Anal. Sci.*, 2019, **35**(3): 367-371. 王露, 王芹, 宋鑫, 杭学宇, 冯晓青, 徐瑞, 王媛. 分析科学学报, 2019, **35**(3): 367-371.

[8] Behbahani M, Veisi A, Omid F, Noghrehabadi A, Esrafil A, Ebrahimi M H. *Appl. Organomet. Chem.*, 2018, **32**(3): e4134.

[9] Liao Y M, Song X C, Huang X J. *Chin. J. Anal. Chem.*, 2024, **52**(10): 1379-1389. 廖颖敏, 宋道冲, 黄晓佳. 分析化学, 2024, **52**(10): 1379-1389.

[10] Jarju J J, Lavender A M, Espiña B, Romero V, Salonen L M. *Molecules*, 2020, **25**(22): 5404.

- [11] Niu L, Wu A M, Wang J Y, Wang H Y, Tang Z, Wang X, Zhao X L. *Res. Environ. Sci.*, 2020, **33(9)**: 2118-2128.
牛琳, 吴爱明, 王珺瑜, 王宏洋, 汤智, 汪霞, 赵晓丽. 环境科学研究, 2020, **33(9)**: 2118-2128.
- [12] Chen Z P, Yu C, Xi J B, Tang S, Bao T, Zhang J. *Microchim. Acta*, 2019, **186(6)**: 393.
- [13] Deng Z H, Wang X, Wang X L, Gao C L, Dong L, Wang M L, Zhao R S. *Microchim. Acta*, 2019, **186(2)**: 108.
- [14] Liu L, Meng W K, Zhou Y S, Wang X, Xu G J, Wang M L, Lin J M, Zhao R S. *Chem. Eng. J.*, 2019, **356**: 926-933.
- [15] Huang N, Zhai L P, Xu H, Jiang D L. *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, **139(6)**: 2428-2434.
- [16] Shao A Y, Cheng D Y, Dai J Y, Du Q W, Du C, Huang Z Q. *J. Ecol. Rural Environ.*, 2019, **35(8)**: 1071-1079.
邵爱云, 程德义, 代静玉, 杜琪雯, 杜超, 黄兆琴. 生态与农村环境学报, 2019, **35(8)**: 1071-1079.
- [17] Öztürk Er E, Gürsoy S, Bakırdere S. *Sci. Rep.*, 2026, **16(1)**: 4838.
- [18] Akiba N, Mancini R S N, Carvalho A Z, Gaubeur I. *Anal. Lett.*, 2022, **55(5)**: 741-754.
- [19] Majid M, Citak D, Tuzen M. *Food Chem.*, 2025, **492**: 145267.