

以单壁碳纳米管为涂层的固相微萃取纤维 在水中苯氧基羧酸类除草剂测定中的应用

林宏立¹ 马晓霞² 李权龙² 关雄^{*1}

¹(福建农林大学生物农药与化学生物学教育部重点实验室,福州 350002)

²(厦门大学环境与生态学院,厦门 361005)

摘 要 采用以单壁碳纳米管(SWCNTs)为涂层的固相微萃取(SPME)纤维,通过衍生化-SPME-GC-ECD方法,研究了不同实验条件对SWCNTs纤维萃取效率的影响,考察了SWCNTs纤维的使用寿命及涂层的化学稳定性,建立了水中5种苯氧基羧酸类除草剂的测定方法。结果表明,SWCNTs纤维可耐受的pH=1,使用寿命可达160次,说明SWCNTs纤维具有良好的化学稳定性。方法的线性范围为0.5~50.0 μg/L(麦草畏、2,4,5-三氯苯氧乙酸和2,4,5-三氯苯氧丙酸) 1.0~100.0 μg/L(2,4-二氯苯氧乙酸)和5.0~500.0 μg/L(2,4-二氯苯氧丁酸);LOD为0.03~0.25 μg/L,LOQ为0.08~0.84 μg/L。

关键词 单壁碳纳米管;固相微萃取;苯氧基羧酸;衍生化

1 引言

苯氧基羧酸是一类高效除草剂,被广泛应用于农业生产中。其极性相对较大,溶解于地表水后,通过地表和地下径流的扩散,导致大面积污染。此类化合物为中低毒性,但其代谢产物对人类危害大^[1],可以引起人类软组织恶性肿瘤^[2]。因此,其在水环境中的存在引起人们的广泛关注。

衍生化-固相微萃取(SPME)技术已广泛应用于环境和生物分析^[3]。苯氧基羧酸色谱行为差,采用气相色谱分析前需衍生化处理。衍生化-SPME-GC^[4~6]技术已应用于水中苯氧基羧酸的分析,由于所用的商品化SPME纤维化学稳定性差,使用寿命短(50~80次),适用酸度范围窄(pH>2)。单壁碳纳米管(SWCNTs)是由单层石墨卷曲而成,具有石墨的高化学稳定特性。以SWCNTs为涂层的SPME纤维已研制成功并得到应用^[7~9]。本研究以水中苯氧基羧酸为目标化合物,考察了SWCNTs纤维在衍生化和萃取过程中的稳定性,建立了水中苯氧基羧酸的衍生化-SPME-GC-ECD测定方法。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

6890气相色谱仪配电子捕获检测器(ECD,美国Agilent公司);DB-5MS色谱柱(60 m×0.25 mm×0.25 μm,美国J&W Scientific公司);SPME专用采样台和手柄(美国Supelco公司)。

麦草畏(Dicamba)、2,4-二氯苯氧乙酸(2,4-D)、2,4,5-三氯苯氧丙酸(2,4,5-TP)、2,4,5-三氯苯氧乙酸(2,4,5-T)、2,4-二氯苯氧丁酸(2,4-DB)、*N*-甲基叔丁基二甲基硅基三氟乙酰胺(MTBSTFA)硅烷化试剂(分析纯,上海西格玛奥德里奇贸易有限公司);丙酮、乙酸乙酯(HPLC级,美国Tedia公司);超纯水取自Millipore Simplicity超纯水系统。

称取10.0 mg各除草剂于10 mL棕色容量瓶中,用丙酮溶解并定容,得到1000 mg/L单标储备液。将单标储备液按Dicamba:2,4-D:2,4,5-TP:2,4,5-T:2,4-DB=1:2:1:1:10的体积比混合后,用丙酮稀释,得到浓度分别为10,20,10,10和100 mg/L的混标储备液。实验时,用水稀释,得不同浓度的标准水样。

2.2 SWCNTs纤维的制备

采用电泳沉积法制备SWCNTs纤维,制备过程如文献[8]所述。所制得的SWCNTs纤维涂层厚度

2013-05-06 收稿;2013-07-18 接受

本文系国家自然科学基金资助项目(No. 20607017)和福建省教育厅高校领军人才项目(No. k8012012a)资助

* E-mail: guanxfafu@126.com

约 70 μm , 涂层长度约 1.0 cm。将制得的 SWCNTs 纤维放入石英管内, 然后置于自制高温管式电炉中, 于 500 $^{\circ}\text{C}$ 下通氢气处理 30 min 去除 SWCNTs 上的杂质, 以提高萃取效率。将商品萃取头上的纤维取下, 换上氢气处理后的 SWCNTs 纤维, 得到自制的 SWCNTs 萃取头。

2.3 萃取及衍生化

河水采自九龙江华安段, 农田水取自厦门大学翔安校区附近农田。水样用 0.45 μm 玻璃纤维膜过滤, 装入棕色瓶中于 4 $^{\circ}\text{C}$ 保存待用。

采用 DI (Direct immersion) -SPME 方式在室温下进行萃取。取 10 mL 的待测水样于 15 mL 萃取瓶中, 放入磁力搅拌子, 盖上有聚四氟乙烯隔垫的瓶盖, 置于磁力搅拌器上, 将 SWCNTs 萃取头插入样品瓶中, 推出纤维使其浸没于水中。萃取完成后, 不缩回萃取纤维, 将萃取头连同瓶盖一同取下, 放入 50 $^{\circ}\text{C}$ 的恒温箱中 5 min, 以除去纤维涂层上的水, 然后缩回萃取纤维, 取下瓶盖。将萃取头插入装有 50 μL MTBSTFA 硅烷化衍生试剂的 1 mL 小瓶中, 推出纤维, 在衍生剂的顶空衍生。衍生反应完成后取出纤维并立即插入 GC 进样口脱附, 用色谱峰面积定量。每个样品平行测定 3 次。

2.4 色谱条件

柱箱升温程序如下: 初始温度 80 $^{\circ}\text{C}$, 以 45 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 210 $^{\circ}\text{C}$, 再以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 260 $^{\circ}\text{C}$, 保持 7 min; Post run: 270 $^{\circ}\text{C}$, 保留 3 min; 进样口温度 300 $^{\circ}\text{C}$; 载气 (N_2) 流速 1.0 mL/min; 采用不分流模式; 检测器温度 300 $^{\circ}\text{C}$; 尾吹气流速 40.0 mL/min。5 种除草剂的衍生产物在 13.5 min 内即可实现基线分离。

3 结果讨论

3.1 衍生化条件的确定

在萃取时间 15 min、搅拌速度 500 r/min、水样 pH = 2 的条件下, 考察了衍生时间分别为 10, 20 和 30 min 时, 苯氧基羧酸衍生产物的色谱峰面积。结果表明, 随着衍生时间的延长, 衍生产物的峰面积增加, 但增幅不大。当衍生时间为 80 min 时, 衍生反应进行完全。综合考虑分析速度和方法的灵敏度, 衍生时间选择为 10 min。

3.2 解吸和萃取条件的优化

本实验所用的标准水样中 5 种除草剂的浓度均为 5 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。

3.2.1 解吸条件的确定 考察了脱附时间分别为 3, 5 和 8 min 时苯氧基羧酸衍生产物的脱附量。结果表明, 随着脱附时间延长, 衍生产物的脱附量略有增长。脱附完成后, 再次测定纤维空白, 结果未见衍生产物的色谱峰, 说明纤维上没有残留衍生产物。但纤维不经萃取再次衍生 10 min 后进样, 出现衍生产物色谱峰, 说明第一次衍生化并未完全, 会对后续实验产生干扰。为了减小残留量, 在纤维第一次脱附 5 min 后用 200 μL 乙酸乙酯浸泡纤维 15 min, 去除纤维上的乙酸乙酯, 再次衍生 10 min 后测定, 此时衍生产物的峰消失。此结果说明, 增加乙酸乙酯浸泡过程后, 可将目标化合物从纤维上完全去除。因此, 确定脱附条件为: 300 $^{\circ}\text{C}$ 下脱附 5 min, 且于脱附后用 200 μL 乙酸乙酯浸泡纤维 15 min 后用于下一次的测定。

3.2.2 搅拌速度的影响 在萃取时间 15 min、水样 pH = 2 的条件下, 考察了搅拌速度分别为 200, 500 和 700 r/min 时, SWCNTs 纤维对 5 种除草剂的萃取量。结果表明, 随着搅拌速度的增加, 萃取量增大。当转速大于 700 r/min 时, 液面变得不稳定, 导致水样渗入萃取纤维外管和内管之间的缝隙, 将对后续的衍生反应产生严重影响。因此, 确定搅拌速度为 700 r/min。

3.2.3 pH 值的影响 在萃取时间 15 min, 转速 700 r/min 的条件下, 考察了 pH 值分别为 1, 2, 4 和 6 时 SWCNTs 纤维对 5 种除草剂的萃取效率。结果表明, SWCNTs 纤维的萃取量随 pH 值下降而上升; pH = 1 时, 5 种化合物的萃取量达到最大。这是因为 Dicamba, 2,4-D, 2,4,5-TP, 2,4,5-T 和 2,4-DB 的 pK_a 值分别为 1.9, 2.8, 3.6, 3.4 和 4.6, 在较低的 pH 值下, 它们以分子状态存在, 更易被 SWCNTs 纤维所吸附。本实验将水样调至 pH = 1。SWCNTs 纤维具有很高的化学稳定性, 可在 pH = 1 的条件下使用。

3.2.4 萃取时间的影响 在搅拌速度 700 r/min、水样 pH = 1 的条件下, 考察了萃取时间分别为 15, 30, 45 和 60 min 时, SWCNTs 纤维对目标物的萃取量。结果表明, 随着萃取时间的延长, 萃取量逐渐增加。萃取时间为 60 min 时, 萃取过程仍然未达平衡。这可能是由 SWCNTs 纤维涂层上存在的纳米尺寸孔洞所

致,目标物在这些孔洞中的扩散速度很慢。综合考虑分析速度和灵敏度,确定萃取时间为30 min。

本研究未考察水样离子强度对目标物萃取量的影响,因为在水样中加入大量无机盐后,热脱附时,纤维上会有盐析出,导致萃取纤维难以缩回。根据上述实验结果,确定实验条件。

3.3 SWCNTs 纤维的使用寿命

采用本方法考察了SWCNTs纤维的使用寿命。在SWCNTs纤维第1,40,80,120和160次使用时,分别用其萃取浓度相同的混合标准水样,获得5种除草剂衍生生产物的色谱峰面积(图1)。由图1可知,纤维对Dicamba的萃取效率在开始时随使用次数增加,而后下降,第1,80和160次时峰面积分别约为 3.4×10^4 , 3.9×10^4 和 3.3×10^4 ;与第1次和80次相比,第160次时萃取效率仅分别降低约3%和15%;纤维对其余4种除草剂的萃取效率基本不随使用次数的增加而变化。这些结果表明SWCNTs涂层受生化试剂的损坏小,涂层的化学稳定性高,其使用寿命应可达160次,这与其石墨结构密切相关。

3.4 方法的线性范围、检出限和定量限

配制系列Dicamba,2,4,5-TP,2,4,5-T(0.5~50.0 $\mu\text{g/L}$),2,4-D(1.0~100.0 $\mu\text{g/L}$)和2,4-DB(5.0~500.0 $\mu\text{g/L}$)混合标准水样,用本方法测定。工作曲线的线性范围和相关系数,方法的检出限(LOD, $S/N=3$)和定量限(LOQ, $S/N=10$)列于表1。5种除草剂的工作曲线在上述浓度范围内有良好的线性,相关系数高于0.990。方法的LOD为0.03~0.25 $\mu\text{g/L}$,LOQ为0.08~0.84 $\mu\text{g/L}$ 。用同一根纤维萃取3份平行水样,色谱峰面积的RSD为1.8%~8.3%,说明方法的精密度好;3根纤维萃取同一标准水样得到的色谱峰面积的RSD为5.9%~14.8%,说明所制备的SWCNTs纤维具有很好的重现性。本方法的检出限和精密度优于相关的文献报道,如Nilsson等^[4]采用65 μm 的PDMS-DVB纤维以衍生化方法测定水中的苯氧基羧酸时精密度为14%~32%($n=4$),LOD为0.1~1.0 $\mu\text{g/L}$ 。Henriksen等^[5]采用100 μm PDMS纤维时所建方法的精密度为20%~50%($n=5$),LOD为0.81~2.3 $\mu\text{g/L}$ 。本方法较高的精密度源自SWCNTs涂层良好的化学稳定性。

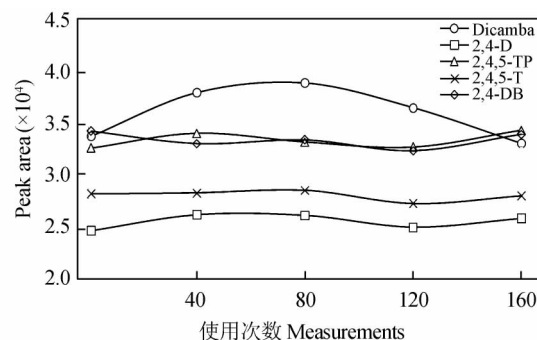


图1 苯氧基羧酸类除草剂衍生物色谱峰面积随SWCNTs纤维使用次数变化曲线

Fig. 1 Peak areas of derivatives as the function of measurements of SWCNTs fiber

表1 所建立的方法的性能指标

Table 1 Characteristic data of method

除草剂 Herbicide	线性范围 Linear range ($\mu\text{g/L}$)	相关系数 Correlation coefficient	LOD ($\mu\text{g/L}$)	LOQ ($\mu\text{g/L}$)	RSD (%) ^a	RSD (%) ^b
Dicamba	0.5~50	0.991	0.05	0.16	8.3	8.5
2,4-D	1~100	0.990	0.15	0.49	1.8	5.9
2,4,5-TP	0.5~50	0.993	0.03	0.08	7.7	14.8
2,4,5-T	0.5~50	0.996	0.05	0.16	4.5	9.6
2,4-DB	5~500	0.995	0.25	0.84	3.9	13.8

^a. 单根纤维的平行性 (Repeatability for one fiber, $n=3$); ^b. 纤维之间的平行性 (Repeatability between fibers, $n=3$).

2,4-D: 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid; 2,4,5-TP: (±)-2-(2,4,5-Trichlorophenoxy) propionic acid; 2,4,5-T: (Trichlorophenoxy) acetic acid; 2,4-DB: 4-(2,4-Dichlorophenoxy) butyric acid.

3.5 方法的加标回收率

用本方法测定了河水和农田水,结果表明,两个水样中5种除草剂的含量低于方法的检出限。向河水和农田水中加标,Dicamba,2,4-D,2,4,5-TP,2,4,5-T和2,4-DB的加标浓度分别为1,2,1,1和10 $\mu\text{g/L}$ (低浓度),以及50,100,50,50和500 $\mu\text{g/L}$ (高浓度),测得数据列于表2。加标回收率为69.8%~105.5%,方法的精密度(RSD)优于8.5%($n=3$)。加标浓度对回收率和精密度基本无影响。上述结果表明,本方法适用于分析水中的苯氧基羧酸类除草剂。但对于基底较为复杂的水样如污水,则需要进一步研究基底对萃取和衍生的影响。

表 2 方法的加标回收率和精密度

Table 2 Recoveries and precisions of method

除草剂 Herbicide	河水 River water				农田水 Farmland water			
	回收率 ^a Recovery (%)	RSD ^a (%, n=3)	回收率 ^b Recovery (%)	RSD ^b (%, n=3)	回收率 ^a Recovery (%)	RSD ^a (%, n=3)	回收率 ^b Recovery (%)	RSD ^b (%, n=3)
Dicamba	70.1	7.6	75.6	6.4	69.8	6.5	70.6	5.3
2,4-D	95.7	4.3	88.9	5.6	99.2	7.2	85.9	2.3
2,4,5-TP	90.6	2.1	97.9	8.3	88.7	4.3	98.4	4.5
2,4,5-T	94.3	7.8	96.3	4.2	84.3	5.5	105.5	8.5
2,4-DB	98.2	8.4	101.1	5.2	103.4	3.1	98.7	4.3

^aSpiked concentrations for Dicamba, 2,4-D, 2,4,5-TP, 2,4,5-T and 2,4-DB were 1, 2, 1, 1 and 10 µg/L, respectively; ^bThe spiked concentrations for Dicamba, 2,4-D, 2,4,5-TP, 2,4,5-T and 2,4-DB were 50, 100, 50, 50 and 500 µg/L, respectively.

References

- CHENG Jing, DING Lei, JIANG Jun-Shu, LU Ye-Ju. *Food Science*, **2010**, 31(20): 389–393
程静, 丁磊, 蒋俊树, 卢业举. *食品科学*, **2010**, 31(20): 389–393
- NIU Zeng-Yuan, LUO Xin, TANG Zhi-Xu, YE Xi-Wen, SUN Yin-Feng, ZHANG Hong-Wei, WANG Feng-Mei. *Chinese J. Anal. Chem.*, **2009**, 37(4): 505–510
牛增元, 罗忻, 汤志旭, 叶曦雯, 孙银峰, 张鸿伟, 王凤美. *分析化学*, **2009**, 37(4): 505–510
- LUAN Tian-Gang, ZHANG Zhan-Xia. *Chinese J. Anal. Chem.*, **2003**, 31(4): 496–500
栾天罡, 张展霞. *分析化学*, **2003**, 31(4): 496–500
- Nilsson T, Baglio D, Galdo-Miguez I, Madsen J, Facchetti S. *J. Chromatogr. A*, **1998**, 826(2): 211–216
- Henriksen T, Svensmark B, Lindhardt B, Juhler R K. *Chemosphere*, **2001**, 44(7): 1531–1539
- Rodríguez I, Rubí E, González R, Quintana J B, Cela R. *Anal. Chim. Acta*, **2005**, 537(1–2): 259–266
- Li Q, Wang X, Yuan D. *J. Chromatogr. A*, **2009**, 1216(9): 1305–1311
- Ma X, Li Q, Yuan D. *Talanta*, **2011**, 85(4): 2212–2217
- Li Q, Ma X, Yuan D and Chen J. *J. Chromatogr. A*, **2010**, 1217(15): 2191–2196

Determination of Phenoxy-acid Herbicides in Water with Solid Phase Microextraction Fiber Coated with Single-walled Carbon Nanotubes

LIN Hong-Li¹, MA Xiao-Xia², LI Quan-Long², GUAN Xiong^{*1}

¹(Key Laboratory of Biopesticide and Chemical Biology,

Ministry of Education, Fujian Agriculture and Forestry University, Fuzhou 350002, China)

²(College of the Environment and Ecology, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract By using solid phase microextraction (SPME) fiber coated with single-walled carbon nanotubes, an analytical method based on derivatization-SPME-GC-ECD method was established for the determination of 5 phenoxy-acid herbicides in water. The extraction parameters of the method were optimized, and the chemical stability of the SWCNTs fiber was investigated. The results showed that due to the inert nature of graphite, the SWCNTs fiber could be used at pH as low as 1 and the extraction efficiency of the fiber would not decline significantly after 160 extractions, showing excellent chemical stability. The linear range of the established method was 0.5–50.0 µg/L for Dicamba, (\pm)-2-(2,4,5-trichlorophenoxy) propionic acid (2,4,5-TP) and trichlorophenoxy acetic acid (2,4,5-T), 1.0–100.0 µg/L for 2,4-dichlorophenoxy acetic acid (2,4-D), and 5.0–500.0 µg/L for 4-(2,4-dichlorophenoxy) butyric acid (2,4-DB). The LODs and LOQs were 0.03–0.25 µg/L and 0.08–0.84 µg/L, respectively.

Keywords Single-walled carbon nanotubes; Solid phase microextraction; Phenoxy-acid; Derivatization

(Received 6 May 2013; accepted 18 July 2013)