

# 基于单壁碳纳米管涂层纤维的固相微萃取技术测定水中的杀菌剂

林宏立<sup>1</sup>, 李权龙<sup>2</sup>, 陈猛<sup>2</sup>, 关雄<sup>1</sup>

(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, 福建 福州 350002;

2. 厦门大学环境与生态学院, 福建 厦门 361005)

**摘要:** 利用以单壁碳纳米管为涂层的固相微萃取纤维, 通过气相色谱联用方法, 研究了不同试验条件对萃取效率的影响, 并建立了水中百菌清、三唑酮、稻瘟灵和异菌脲4种杀菌剂的分析方法。结果表明, 单壁碳纳米管固相微萃取纤维能在pH为1的条件下正常工作, 对上述杀菌剂有很好的萃取能力。该方法灵敏度高, 可满足环境水样的农残检测要求。

**关键词:** 单壁碳纳米管; 固相微萃取; 杀菌剂

中图分类号: O657.7<sup>+</sup>1

文献标识码: A

文章编号: 1671-5470(2015)02-0208-04

DOI: 10.13323/j.cnki.j.fafu(nat. sci.).2015.02.019

## Determination of fungicides in water with solid phase microextraction fiber coated with single-walled carbon nanotubes

LIN Hong-li<sup>1</sup>, LI Quan-long<sup>2</sup>, CHEN Meng<sup>2</sup>, GUAN Xiong<sup>1</sup>

(1. Key Laboratory of Biopesticide and Chemical Biology, Ministry of Education, Fujian Agriculture and Forestry University, Fuzhou, Fujian 350002, China; 2. College of Environment and Ecology, Xiamen University, Xiamen, Fujian 361005, China)

**Abstract:** Solid phase microextraction (SPME) fiber coated with single-walled carbon nanotubes (SWCNTs) was prepared. An analytical method based on SPME-GC-ECD method was established for the detection of chlorothalonil, triadimefon, isoprothiolane, iprodione in water and the effects of experimental conditions on extraction efficiency were investigated. The results showed the extraction capacity of SWCNTs fiber for those fungicides was excellent that could be used at pH as low as 1. High sensitivity of the method was able to meet the requirements of environmental sample tests of fungicides residues.

**Key words:** single-walled carbon nanotubes; solid phase microextraction; fungicide

杀菌剂是用于防治由各种病原微生物引起的植物病害的一类农药,其在农业中的大量使用不可避免地对水体造成污染,在一些水体中经常被检出<sup>[1-3]</sup>。其中百菌清为水源水、饮用水的必检指标,其限量值为0.01 mg·L<sup>-1</sup><sup>[4]</sup>。分析水中此类农药所用的样品预处理方法包括液-液萃取<sup>[5]</sup>、固相萃取<sup>[1-3,6]</sup>、固相微萃取<sup>[7-8]</sup>等。

单壁碳纳米管(single-walled carbon nanotubes, SWCNTs)是由单层石墨卷曲而成的纳米尺寸的管子,具有良好的化学稳定性和很强的吸附性能。以SWCNTs为涂层的SPME纤维已成功应用于水中多种农药和环境内分泌干扰物的测定<sup>[8]</sup>。本研究选取水中4种常见的杀菌剂(百菌清、三唑酮、稻瘟灵和异菌脲)为目标化合物,考察SWCNTs纤维的萃取性能,并优化萃取条件,建立了水中上述杀菌剂的固相微萃取-气相色谱分析方法,并将其用于实际水样的分析。

## 1 材料与方法

### 1.1 仪器与试剂

6890气相色谱仪配电子捕获检测器( $\mu$ ECD)购自美国Agilent公司;HP-35色谱柱(30.0 m  $\times$  320  $\mu$ m)

收稿日期:2014-03-13 修回日期:2014-10-22

基金项目:福建省教育厅资助项目(k8012012a)。

作者简介:林宏立(1986-),男,博士研究生,研究方向:农药残留检测技术。Email: alexlinhongli@126.com。通讯作者关雄(1957-),男,教授,研究方向:微生物农药。Email: guanxfafu@126.com。

×0.25 μm) 购自美国 J&W Scientific 公司; SPME 专用采样台及手柄购自美国 Supelco 公司。

分析纯百菌清(chlorothalonil)、三唑酮(triadimefon)、稻瘟灵(isoprothiolane)和异菌脲(iprodione)购自上海西格玛奥德里奇贸易有限公司; HPLC 级丙酮、乙酸乙酯购自美国 Tedia 公司; 分析纯盐酸和氢氧化钠购自上海化学试剂厂; 超纯水系统购自 Millipore Simplicity 公司。

分别称取 10.0 mg 的各农药标准品置于 10 mL 棕色容量瓶中, 用丙酮溶解并定容, 得到 1000 mg · L<sup>-1</sup> 的单标储备液。将单标储备液按百菌清: 三唑酮: 稻瘟灵: 异菌脲 = 2: 5: 10: 100 的体积比混合后, 用丙酮稀释, 得到浓度分别为 2、5、10 和 100 mg · L<sup>-1</sup> 的混标储备液。

## 1.2 水样采集

本试验中使用的河水采自九龙江华安段, 农田水取自厦门翔安沙美村农田。水样经过 0.45 μm 的玻璃纤维膜过滤, 装入棕色瓶中, 于 4 °C 保存备用, 12 h 内完成检测。

## 1.3 SWCNTs 萃取纤维的制备

采用电泳沉积法制备 SWCNTs 纤维, 并用高温氢气处理<sup>[9]</sup>。将商品固相微萃取头上的纤维取下, 换上 SWCNTs 纤维, 得到自制的 SWCNTs 萃取头。

## 1.4 色谱分离条件

升温程序如下: 初始温度 80 °C, 以 45 °C · min<sup>-1</sup> 上升到 210 °C, 再以 10 °C · min<sup>-1</sup> 增至 260 °C, 保持 4.5 min。后运行: 300 °C, 保留 3 min。进样口温度 280 °C, 载气(高纯氮) 流速 1.0 mL · min<sup>-1</sup>, 采用不分流模式。检测器温度 300 °C, 尾吹氮气流速 40.0 mL · min<sup>-1</sup>。在此条件下 4 种目标化合物在 12 min 内实现基线分离。

## 1.5 萃取过程

采用 DI (direct immersion) -SPME 方式在室温下进行萃取。取 10 mL 待测水样于 15 mL 的萃取瓶中, 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, 缩回萃取纤维, 并立即插入 GC 进样口进行热脱附, 用色谱峰面积定量。每个样品平行测定 3 次。

## 2 结果与分析

### 2.1 SPME 萃取条件的优化

本研究基于 SWCNTs 纤维, 采用 GC-ECD 法测定水中的杀菌剂, 考察了热脱附条件、搅拌速度、pH 值、离子强度、萃取时间等因素对纤维萃取效率的影响。优化试验所用的水样的配制: 往 10 mL 超纯水中加入 20 μL 混标储备液。

2.1.1 热脱附条件的确定 GC 进样口温度为 300 °C, 考察脱附时间分别为 1、3、5 和 7 min 时目标物的脱附情况。结果表明, 随着热脱附时间的延长, 目标物的脱附量略有增加, 5 min 后趋于稳定。将脱附 5 min 的纤维再次插入进样口脱附, 未见目标物的色谱峰, 说明目标物已完全脱附, 没有残留。因此, 脱附条件为 300 °C 下热脱附 5 min。

2.1.2 水样搅拌状态对萃取的影响 在室温、萃取时间为 15 min、不调节 pH 和水样离子强度的试验条件下, 考察了搅拌速度分别为 300、500、700、1000 r · min<sup>-1</sup> 时, SWCNTs 纤维对 4 种杀菌剂的萃取量。结果表明: 随着搅拌速度的增加, 纤维上的萃取量随之增大; 搅拌速度为 1000 r · min<sup>-1</sup> 时, 萃取量最大; 搅拌速度大于 1000 r · min<sup>-1</sup> 时, 磁力搅拌子不稳定。因此, 本试验确定搅拌速度为 1000 r · min<sup>-1</sup>。

2.1.3 pH 值对萃取量的影响 用 1 mol · L<sup>-1</sup> 的 NaOH 和 HCl 溶液调节水样的 pH 值分别为 1、2、4、6 和 12, 在室温、萃取时间为 15 min、转速为 1000 r · min<sup>-1</sup> 的试验条件下, 考察了不同 pH 值下 SWCNTs 纤维的萃取效率。结果见图 1。由图 1 可知, 百菌清和异菌脲的萃取量随着 pH 值的增大而减小, pH 值为 1 时萃取量最大; 三唑酮和稻瘟灵的萃取量则随着 pH 值的增大, 呈先增加后减小的趋势。这种萃取效率差异与各目标物的结构和性质有关。综合考虑, 选定最佳 pH 值为 2。

2.1.4 萃取时间对萃取量的影响 萃取时间是影响 SPME 纤维萃取效率的一个重要因素. 在温度为室温、搅拌速度为  $1000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 、水样的 pH 为 2、不调节水样离子强度的试验条件下, 考察了萃取时间分别为 15、30、45、60 min 时, SWCNTs 纤维对 4 种目标物的萃取量. 结果表明, 随着萃取时间的延长, 纤维上萃取量逐渐增加, 萃取时间为 60 min 时, 萃取过程仍未达到平衡. 这可能是由 SWCNTs 纤维涂层上存在的纳米尺寸孔洞引起的, 目标物在这些孔洞中的扩散速度很慢. 综合考虑速度和方法的灵敏度, 最后确定萃取时间为 30 min.

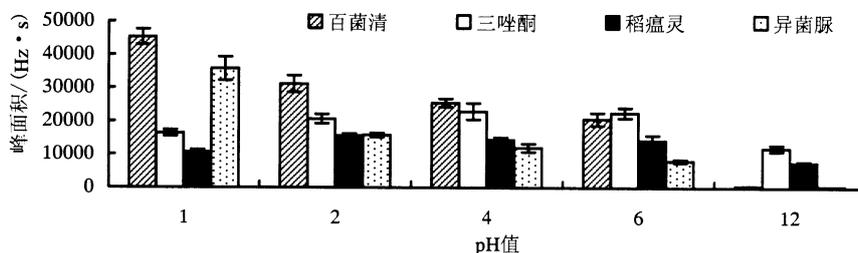


图 1 水样 pH 值对纤维萃取效率的影响 ( $n = 3$ )

Fig. 1 Effect of pH on the extraction efficiency of SWCNTs fiber ( $n = 3$ )

本研究考察了水样离子强度对目标物萃取量的影响, 发现加入大量 NaCl 后, 热脱附时有盐在纤维上析出, 导致萃取纤维难以缩回. 由此确定不调整水样的离子强度.

根据上述试验结果, 确定用 SWCNTs 纤维萃取水中 4 种杀菌剂的试验条件为:  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  热脱附 5 min, 搅拌速率  $1000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ , 调整 pH 值为 2, 不调节离子强度, 萃取时间 30 min. 建立了水中 4 种杀菌剂的固相萃取 - 气相色谱分析方法.

### 2.2 方法的准确度和精密度

配制一系列百菌清 ( $0.2 - 20 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ )、三唑酮 ( $0.5 - 50 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ )、稻瘟灵 ( $1 - 100 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 和异菌脲 ( $10 - 1000 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 的标准水样, 采用所建立的方法测定; 以各目标物的色谱峰面积和浓度绘制工作曲线, 得到 4 种目标物的线性范围和相关系数 ( $R^2$ ); 分别以 3 倍和 10 倍的信噪比确定方法的检测限 ( $LOD$ ) 和定量限 ( $LOQ$ ); 用同一根纤维萃取 3 份平行水样, 考察了所建立方法的相对标准偏差 ( $RSD$ ). 结果见表 1. 从表 1 可见 4 种目标物在上述浓度范围内有很好的线性相关, 相关系数大于 0.9956, 方法的  $LOD$  为  $0.022 - 0.987 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $LOQ$  为  $0.075 - 3.259 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ , 方法的精密度大于 7.8% ( $n = 3$ ).

### 2.3 实际水样测定

利用所建立的方法测定河水和农田水. 结果表明 2 个水样中均未检出目标物. 向河水和农田水中加标, 百菌清、三唑酮、稻瘟灵和异菌脲的加标浓度分别为 1、2.5、5、50  $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  (低浓度) 和 10、25、50、500  $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  (高浓度) 加标回收率见表 2. 4 种目标物的加标回收率为 71.9% - 110.2%, 方法的精密度高于 9.1% ( $n = 3$ ). 结果表明, 所建立的方法适用于分析水中的 4 种目标物.

表 1 所建立的方法的性能指标

Table 1 Characteristic data of established method

目标物	浓度 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	相关系数 ( $R^2$ )	$LOD$ $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	$LOQ$ $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	$RSD/\%$ ( $n = 3$ )
百菌清	0.2 - 20	0.9989	0.022	0.075	4.8
三唑酮	0.5 - 50	0.9981	0.097	0.321	5.0
稻瘟灵	1.0 - 100	0.9993	0.144	0.477	4.8
异菌脲	10.0 - 1000	0.9956	0.987	3.259	7.8

### 3 小结与讨论

本试验利用 SWCNTs 纤维, 建立了水中 4 种杀菌剂的固相萃取 - 气相色谱分析方法, 并考察了 SWCNTs 纤维的性能. 结果表明, SWCNTs 纤维能在 pH 为 1 的条件下正常工作, 对 4 种不同结构的杀菌剂都有较好的萃取能力. 所建立的分析方法灵敏度高, 检出限优于液 - 液萃取法, 与固相萃取<sup>[3]</sup>和固相微萃取方法<sup>[5-8]</sup>相近, 重现性较好, 能满足水中杀菌剂实际检测的要求.

表 2 低浓度下方法的加标回收率和精密度<sup>1)</sup>

Table 2 Recoveries and precisions of the established method at low concentration

目标物	江水		农田水	
	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%
百菌清	74.0	2.4	87.8	3.4
三唑酮	84.8	2.3	117.2	9.6
稻瘟灵	80.3	4.0	105.7	3.8
异菌脲	72.9	6.6	121.5	8.7

<sup>1)</sup> 百菌清、三唑酮、稻瘟灵和异菌脲的加标浓度分别为 1、2.5、5 和 50  $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

表 3 高浓度下方法的加标回收率和精密度<sup>1)</sup>

Table 3 Recoveries and precisions of the established method at high concentration

目标物	江水		农田水	
	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%
百菌清	72.3	9.1	80.2	6.3
三唑酮	71.9	5.6	98.7	7.5
稻瘟灵	95.7	5.3	110.2	6.8
异菌脲	109.0	3.4	102.7	1.9

<sup>1)</sup> 百菌清、三唑酮、稻瘟灵和异菌脲的加标浓度分别为 10、25、50 和 500  $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

## 参考文献

- [1] 宋伟, 林姗姗, 孙广大, 等. 固相萃取-气相色谱-质谱联用同时测定河水和海水中 87 种农药[J]. 色谱, 2012, 3(3): 318-326.
- [2] 陈猛, 陆婉清, 韩燕, 等. 固相萃取-气相色谱法对河水与海水中 36 种农药残留的同时测定[J]. 分析测试学报, 2009, 28(12): 1378-1383.
- [3] 游明华, 孙广大, 陈猛, 等. 环境水样中 9 种三唑类农药的固相萃取-气相色谱-质谱分析[J]. 色谱, 2008, 26(6): 704-708.
- [4] 刘艳, 王玫, 黄春燕. 水中百菌清的气相色谱测定法[J]. 环境与健康杂志, 2010, 27(6): 524-525.
- [5] 向彩红, 冯丽清, 刘序铭. 气相色谱法测定水源水、饮用水中百菌清[J]. 广州化工, 2008, 36(3): 57-58.
- [6] 陈剑刚, 朱克先, 张亦庸. 固相萃取-气质联用法测定水中三氯杀螨醇及百菌清[J]. 中国卫生检验杂志, 2005, 15(4): 318-420.
- [7] 李晓晶, 黄聪, 于鸿. 水中有机氯农药和氯苯类化合物的顶空固相微萃取-气相色谱测定法[J]. 环境与健康杂志, 2009, 26(7): 626-629.
- [8] 冯喜兰, 田孟超, 李爱梅. 多壁碳纳米管固相微萃取测定水中的三唑酮和噻嗪酮[J]. 光谱实验室, 2011, 28(2): 504-508.

(责任编辑: 叶济蓉)