

Fe₃O₄@SiO₂@IL 磁性纳米材料的合成 及其在环境水样前处理中的应用

张 岩 韩 旭 翟玉鹏 崔先杰 徐思涵 姜春竹*

(长春工业大学化学与生命科学学院, 长春 130012)

摘 要 采用磁性固相萃取方法, 以 1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐([BMIM]PF₆)包裹 Fe₃O₄@SiO₂ 复合纳米粒子为磁性吸附剂, 对环境水样进行净化, 结合高效液相色谱仪(HPLC), 建立了环境水样中三嗪类除草剂残留的检测方法。结果表明: 目标物的检出限及定量限分别是 0.57~0.73 ng/mL 和 1.7~2.3 ng/mL, 线性相关系数 $R^2 > 0.9995$, 3 种除草剂的日内及日间精密密度分别是 1.7%~6.64% 及 1.68%~5.05%, 根据水样的分析结果, 实际样品的加标回收率为 78.5%~98.0%, 可应用于实际环境水样的检测。

关键词 磁性纳米材料, 自组装, 磁性固相萃取, 高效液相色谱法, 环境水样, 三嗪类除草剂

Synthesis of Fe₃O₄@SiO₂@IL magnetic nanomaterial and their application in the pretreatment of environmental water sample

Zhang Yan Han Xu Zhai Yupeng Cui Xianjie Xu Sihan Jiang Chunzhu

(College of Chemistry and Life Science, Changchun University of Technology, Changchun 130012)

Abstract Magnetic solid-phase extraction procedure using [BMIM]PF₆ ionic liquid coated Fe₃O₄@SiO₂ nanoparticles as the magnetic adsorbent was developed for the determination of triazine herbicide residuals in environmental water sample. Satisfactory linearity ($R^2 > 0.9995$) was obtained. The intra- and inter-day relative standard deviations of pesticides were in the range of 1.77%~6.64% and 1.68%~5.05%, the recoveries in spiked water samples ranged from 78.5% to 98.0%. The limit of detection and quantification were 0.57~0.73 ng/mL and 1.7~2.3 ng/mL, respectively. This method was successfully applied for the analysis of real environmental water sample.

Key words magnetic nanomaterial, self-assembly, magnetic solid-phase extraction, high performance liquid chromatography (HPLC), environmental water sample, triazine herbicide

三嗪类除草剂是目前在世界范围内预防农田杂草生长的高效除草剂之一。残留在作物表面的除草剂通过食物链进入人体后, 可能会引起基因突变、激素功能的中断等^[1]问题。因此, 包括西草净、异丙净、莠去津和敌草净等在内的三嗪类除草剂已被列入欧盟监控程序和消费者风险评估的日常检测范围^[2]。另外, 研究表明, 莠去津等三嗪类除草剂能够干扰人体荷尔蒙的正常功能, 世界多国已将其列入内分泌干扰物名单^[3]。因此, 十分有必要监测食品和环境样品中的除草剂残留。

传统的固相萃取(SPE)^[4-5]和固相微萃取(SPME)^[6]应用广泛, 王红斌等^[7]采用 SPE 方法、黄倩等^[8]采用 SPME 方法检测环境水样中的农药残

留, 但受到粒子间及粒子内分析物传质率的限制, 萃取效果不理想。近年, 磁性材料 Fe₃O₄ 作为吸附剂的磁性固相萃取(MSPE)引起关注, 但由于 Fe₃O₄ 纳米粒子易被氧化而且容易聚集^[9], 通常选用试剂包裹 Fe₃O₄ 阻止其被氧化, 形成新型磁性吸附剂。

本研究通过自组装的方式合成 Fe₃O₄@SiO₂@IL 磁性吸附剂, 采用 MSPE 与高效液相色谱仪(HPLC)相结合的方式, 建立了环境水样中莠去津、西草净和异丙净除草剂的快速分析方法。该研究将磁性材料与离子液体(IL)相结合, 合成具有使用温度范围广、黏度高、化学稳定性高和绿色无污染的磁性吸附剂。通过将磁性吸附剂分散至水样中, 大大增加了磁性吸附剂与残留除草剂的接触面积, 减少

基金项目: 吉林省教育厅项目(JJKH20181006KJ)

作者简介: 张岩(1990-), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为新型磁性纳米材料的合成及应用。

联系人: 姜春竹。

了萃取时间^[10],提高了萃取效率,同时也减少了有机溶剂的使用量。实验表明本方法操作简单快速、重现性好、准确度高,具有一定的实用意义,为环境水样中三嗪类除草剂残留的检测提供了必要的技术支持。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

莠去津(atrazine, >98%)、西草净(simetryn, >97%)、异丙净(dipropetryn, >98%),天津农业保护研究所;1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐([BMIM]PF₆, 99%),上海成捷有限公司。

液相色谱仪(1100 系列),美国安捷伦公司,配备紫外检测器;透射电子显微镜(TEM, Tecnai G2 20 型),JEOL 公司;扫描电子显微镜(SEM, S-4800 型),日本日立公司;傅里叶红外光谱仪(FT-IR, Nicolet-6700 型),美国 Thermo Fisher 公司。

1.2 色谱条件

色谱柱(ZORBAX SB-C₁₈ 型,美国安捷伦公司),4.6mm(内径)×150mm(长度),填料粒径 5μm,流动相为甲醇/水(84%/16%,体积比),流速为 0.5mL/min,进样量为 20μL,柱温箱为 30℃,分析时间为 15min。

1.3 实验步骤

1.3.1 磁性纳米材料 Fe₃O₄@SiO₂@IL 的制备

首先,通过水热法合成 Fe₃O₄ 磁性纳米粒子^[11]。称取 1.35g 六水合氯化铁,置于小烧杯中,加入 40mL 乙二醇,再加入 3.6g 无水醋酸钠,完全溶解后转移到聚四氟乙烯反应釜中。随后在 200℃ 条件下反应 10h,冷却后用乙醇冲洗。在 60℃ 干燥箱中干燥。

然后,利用溶胶-凝胶法合成 Fe₃O₄@SiO₂ 磁性纳米粒子^[12]。将 1g 新制备的 Fe₃O₄ 磁性纳米粒子置于烧杯中,加入 50mL 去离子水、150mL 乙醇和 5mL 氨水,搅拌均匀再逐滴加入 50mL 含有 2mL 正硅酸乙酯(TEOS)的乙醇溶液,搅拌 8h。反应结束后,在外加磁场的作用下将新制备的 Fe₃O₄@SiO₂ 磁性纳米粒子分离出来,并用 1mol/L HCl、去离子水和乙醇连续冲洗后置于真空干燥箱中干燥。

最后,利用离子液体的疏水性将其自组装到 Fe₃O₄@SiO₂ 表面。称取 0.02g 新制备的 Fe₃O₄@SiO₂ 磁性纳米粒子置于玻璃管中,再加入 200μL 离子液体[BMIM]PF₆,超声 30min 并不断用水冲洗促进离子液体的自组装。通过磁性分离后,将新制

备的 Fe₃O₄@SiO₂@IL 纳米粒子放在真空干燥箱中干燥。

1.3.2 MSPE 过程

称取 20mg 已制备的磁性纳米粒子 Fe₃O₄@SiO₂@IL,加入有 50mL 环境水样的烧杯中,冰水浴下搅拌 6min。在此过程中,除草剂被吸附到磁性纳米粒子表面。萃取结束后,将磁铁置于烧杯外侧底部,使磁性吸附剂置于烧杯内侧底部,将上层水样倒出。然后将其置于 4mL 的甲醇中,超声 2min,除草剂被从磁性吸附剂上洗脱下来,形成含除草剂的甲醇洗脱液。取 20μL 甲醇洗脱液用滤头过滤,随后进入 HPLC 进行分析。

2 结果与讨论

2.1

2.1.1 TEM 分析

图 1 为 Fe₃O₄、Fe₃O₄@SiO₂ 和 Fe₃O₄@SiO₂@IL 磁性纳米粒子的 TEM 图。由图可知,Fe₃O₄ 磁性纳米粒子的直径约为 200nm,Fe₃O₄@SiO₂ 磁性纳米粒子的直径约为 300nm,Fe₃O₄@SiO₂@IL 磁性纳米粒子的直径约为 500nm。

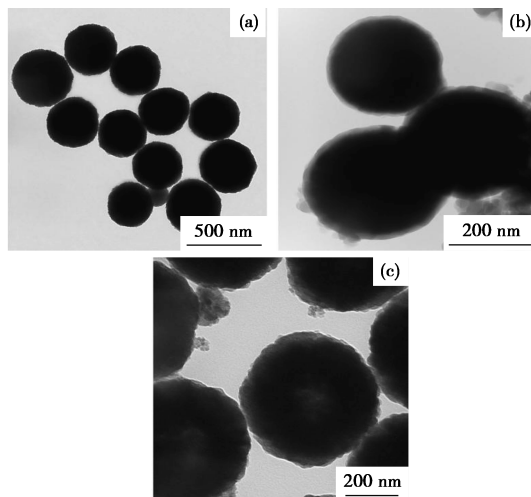


图 1 Fe₃O₄ (a)、Fe₃O₄@SiO₂ (b) 和 Fe₃O₄@SiO₂@IL (c) 的 TEM 图

2.1.2 FT-IR 分析

图 2 为 Fe₃O₄、Fe₃O₄@SiO₂ 及 Fe₃O₄@SiO₂@IL 的 FT-IR 谱图。从图 2 曲线 (a) 可知, 600cm⁻¹ 处为 Fe—O—Fe 特征吸收峰。从图 2 曲线 (b) 可知, 在 1110~1000cm⁻¹ 处为 Si—O—Si 的伸缩振动峰, 说明 SiO₂ 成功包覆到 Fe₃O₄ 磁性纳米粒子的表面。从图 2 曲线 (c) 可知, 1570 和 1470cm⁻¹ 处为咪唑环结构的振动吸收峰, 1170 及

860~620cm⁻¹处为 C—H 面内弯曲吸收峰及面外弯曲吸收峰,说明成功合成了 Fe₃O₄@SiO₂@IL 纳米粒子。

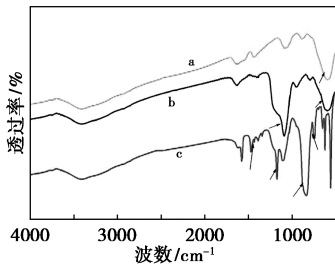


图 2 Fe₃O₄ (a)、Fe₃O₄@SiO₂ (b)和 Fe₃O₄@SiO₂@IL(c)的 FT-IR 谱图

2.1.3 磁力曲线

Fe₃O₄、Fe₃O₄@SiO₂ 和 Fe₃O₄@SiO₂@IL 的室温-磁化曲线见图 3。由图可见,磁性纳米粒子 Fe₃O₄、Fe₃O₄@SiO₂ 及 Fe₃O₄@SiO₂@IL 的最大饱和磁化强度分别是 62.19、58.54 及 41.32emu/g。当磁性的 Fe₃O₄ 表面包覆非磁性的 SiO₂ 和 IL 后,磁性纳米粒子的最大饱和磁化强度有所下降,但是仍能顺利完成磁性分离。

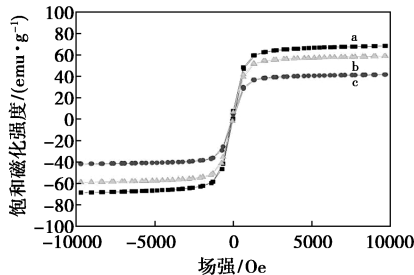


图 3 Fe₃O₄ (a)、Fe₃O₄@SiO₂ (b)和 Fe₃O₄@SiO₂@IL(c)的室温-磁化曲线图

2.2 萃取条件的优化

通过考察除草剂的回收率来选择最优的萃取条件。

磁性吸附剂用量对除草剂回收率有一定影响。分别将 10、20、30 及 40mg 的磁性吸附剂与水样搅拌,实验发现当磁性吸附剂用量为 20mg 时,除草剂回收率最大。因此,选择磁性吸附剂用量为 20mg。

考察了在不同的萃取时间内(1~20min),除草剂回收率的变化情况。实验发现,在冰水浴中,当萃取时间为 6min 时,除草剂回收率达到了最大值;随着时间的增加除草剂回收率没有明显的变化。因此,选择 6min 为最优萃取时间。

洗脱剂用量对于除草剂的回收率也会产生影响。实验中将洗脱剂甲醇用量从 0.5mL 逐渐增加

到 6mL。发现当洗脱剂用量为 4mL 时,除草剂的回收率值最大。因此,选择 4mL 为洗脱剂的最佳用量。

考察了不同的洗脱时间(0.5、1、2、3、4、5 和 6min)对于除草剂回收率的影响。实验发现,当在 0.5~2min 范围时,除草剂回收率随时间的增长而增加,当在 2~6min 范围时,除草剂回收率随时间的增加而降低。因此,选择最佳洗脱时间为 2min。

2.3 磁性吸附剂的循环利用性能

为考察合成的磁性纳米粒子 Fe₃O₄@SiO₂ 的循环利用情况,重复 1.3.2 实验过程 8 次。结果显示,重复使用 8 次,除草剂回收率仅有很少的降低,并没有太大影响。说明合成的 Fe₃O₄@SiO₂ 是可以重复使用的。

2.4 方法线性范围、检出限、定量限、回收率及精密度分析

在最优化的实验条件下,对莠去津、西草净和异丙净建立工作曲线,结果见表 1。由表可见,3 种除草剂的工作曲线具有良好的线性,相关系数 R² 均大于 0.9995。检出限和定量限分别为 0.57~0.77ng/L 和 1.7~2.3ng/L。

表 1 除草剂的校准方程、检出限和定量限

目标物	线性范围/ (ng·mL ⁻¹)	校准方程	相关 系数 R ²	检出限/ (ng·mL ⁻¹)	定量限/ (ng·mL ⁻¹)
莠去津	5.0~500.0	y=2.25425x+ 1551.371	0.9995	0.57	1.7
西草净	5.0~500.0	y=2.13226x+ 1843.690	0.9997	0.73	2.2
异丙净	5.0~500.0	y=1.00694x+ 373.511	0.9998	0.77	2.3

表 2 除草剂在不同浓度下的日内和日间精密度及回收率

(n=6)

目标物	浓度/ (ng·mL ⁻¹)	日内精密度		日间精密度	
		回收率/%	精密度	回收率/%	精密度
莠去津	5.00	99.76	1.77	98.74	2.62
	100.00	99.04	2.00	98.13	2.82
	330.00	98.53	2.06	96.94	3.69
西草净	5.00	99.87	3.22	98.56	3.34
	100.00	99.80	3.76	99.87	1.68
	330.00	99.83	4.32	98.09	3.70
异丙净	5.00	98.06	4.69	99.14	2.09
	100.00	94.55	6.64	96.67	5.05
	330.00	99.60	4.53	99.32	2.08

表 2 列出了 3 种除草剂在不同浓度下的日内和日间精密度及回收率($n=6$)变化情况。由表可知, 日内及日间的精密度(RSDs)分别为 1.77%~6.64%及 1.68%~5.05%。表明该方法在检测环境水样中的除草剂残留方面具有良好的重现性。

2.5 实际水样分析

为了考察本方法的有效性及其可行性, 分别应用本方法分析长春不同地区采集的环境水样。在本方法的检测范围内, 所有水样中均未检测到 3 种除草剂。然后向实际环境水样中加入除草剂标准品进行测定。实际环境水样中除草剂的回收率见表 3。得到的除草剂标准品、空白环境水样及加标环境水样的色谱图见图 4。

表 3 水样的分析结果 ($n=3$)

水样	加标后浓度/ ($\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$)	回收率/%		
		莠去津	西草净	异丙净
样品 1	10.0	89.1 ± 1.5	91.0 ± 4.3	87.3 ± 4.5
	20.0	87.3 ± 2.0	89.2 ± 5.5	86.5 ± 1.6
	200.0	90.4 ± 5.3	91.2 ± 6.4	91.8 ± 3.5
样品 2	10.0	92.1 ± 2.8	92.4 ± 4.6	88.3 ± 2.7
	20.0	90.6 ± 2.3	89.1 ± 1.5	91.8 ± 3.7
	200.0	91.0 ± 4.3	93.8 ± 0.9	90.4 ± 5.6
样品 3	10.0	86.5 ± 1.6	81.3 ± 5.4	78.5 ± 2.9
	20.0	91.2 ± 6.4	89.2 ± 5.5	83.0 ± 3.2
	200.0	88.3 ± 2.7	87.7 ± 4.3	79.3 ± 3.1
样品 4	10.0	90.6 ± 2.3	95.8 ± 4.7	84.4 ± 5.6
	20.0	94.2 ± 2.6	98.0 ± 1.6	88.3 ± 2.7
	200.0	93.5 ± 3.9	96.8 ± 4.1	90.1 ± 3.3

由表 3 可知, 添加 3 种除草剂后, 实际样品的加标回收率在 78.5%~98.0%之间, 证明本实验合成的磁性纳米材料萃取效果良好, 可应用于实际环境水样的检测。由图 4 可知, 3 种除草剂的标准色谱图和经过本实验磁性纳米材料萃取后的色谱图无明显区别, 证明本实验方法扎实、可靠。

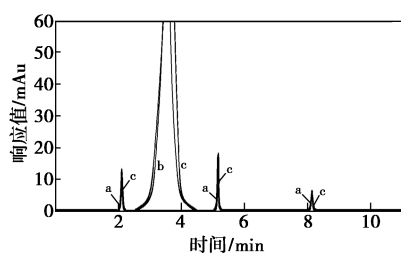


图 4 标准溶液(a)、环境水样(b)和加标环境水样(c)的液相色谱图

3 结论

本研究以 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2 @ [\text{BMIM}]\text{PF}_6$ 作为 MSPE 的磁性吸附剂, 萃取环境水样中的除草剂残留, 并用 HPLC 检测。在最佳的实验条件下建立了环境水样中三嗪类除草剂的测定新方法, 并用于实际样品的测定。由于磁性吸附剂可以在磁场作用下实现快速循环使用, 因此本方法具有简便快捷、灵敏度高和绿色无污染等优点, 为日常环境水样中三嗪类除草剂残留量的测定提供了一种可选择的方法。

参考文献

- [1] 王晓春, 焦杏春. 三嗪类除草剂分析方法研究进展[J]. 农药, 2011, 50(5): 320-324.
- [2] 王军. 莠去津对土壤微生物群落结构及分子多样性的影响[C]. 泰安: 山东农业大学, 2012.
- [3] 王菲, 李彤, 马辰. 超高效液相色谱-串联质谱法测定中药材中三唑类杀菌剂及三嗪类除草剂的残留量[J]. 色谱, 2013, 31(3): 191-199.
- [4] 邵金良, 汪禄祥, 梅文泉, 等. SPE-HPLC 紫外双波长测定水果中 10 种农药残留[J]. 现代食品科技, 2013, 29(10): 2547-2553.
- [5] 栗有志, 李芳, 李艳美, 等. 固相萃取-高效液相色谱-串联质谱法测定葡萄干中 105 种农药残留[J]. 分析试验室, 2015, 34(4): 433-441.
- [6] 赵明桥, 张展霞, 李攻科. SPME-GC-MS 联用快速检测赤潮海水中的有机物[J]. 环境化学, 2000, 19(1): 73-78.
- [7] 王红斌, 张磊, 李彬, 等. 水环境中 15 种农药残留的固相萃取-高效液相色谱分析方法[J]. 环境化学, 2013, 32(8): 1584-1585.
- [8] 黄倩, 何蔓, 陈贝贝, 等. 磁固相萃取-气相色谱-火焰光度检测联用测定果汁中的有机磷农药[J]. 色谱, 2014, 32(10): 1131-1137.
- [9] 徐光辉, 王钰蓉, 王文昌, 等. 磁性核壳 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$ -Ag 纳米粒子的制备及性能研究[J]. 化工新型材料, 2016, 44(2): 49-51+54.
- [10] 张青, 白瑞雪, 张志雄, 等. $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{TiO}_2$ 复合纳米颗粒稳定 Pickering 乳液的光磁双响应性研究[J]. 化工新型材料, 2016, 44(4): 155-157.
- [11] 渠琛玲, 玉崧成, 白雨萍, 等. 微波水解衍生高效液相色谱法测定西洋参中的氨基酸[J]. 分析化学, 2009, 37(5): 685-690.
- [12] 赵国平, 莫尊理, 王博, 等. 磁性 Fe_3O_4 纳米复合材料的研究进展[J]. 化工新型材料, 2015, 43(6): 10-13.

收稿日期: 2017-02-17

修稿日期: 2017-04-14