

碳纳米管对敌敌畏和甲胺磷的富集与检测

郝晓鹏¹, 唐晓萍², 陈晓婷¹, 唐旭东¹

(1. 天津科技大学材料科学与化学工程学院, 天津 300457; 2. 北京出入境检验检疫局, 北京 100026)

摘要: 利用多壁碳纳米管作为固相萃取剂, 对一定浓度的有机磷农药水溶液进行富集, 然后用洗脱剂对富集后的碳纳米管进行洗脱, 使用气相色谱仪测定洗脱液中有机磷农药的含量并计算回收率. 在室温条件下, 确定最佳的富集时间; 使用乙酸乙酯作为洗脱剂, 在中性条件下研究了洗脱温度、时间等条件的影响, 确定了较高回收率的洗脱条件. 结果表明: 在室温下, 碳纳米管对敌敌畏的富集在 3 h 时达到 100%. 碳纳米管对甲胺磷的富集效果不佳. 在中性条件下, 60 °C 洗脱 3 h, 敌敌畏的回收率为 75.9%, 碳纳米管可以用于实际水样中敌敌畏的富集与检测.

关键词: 碳纳米管; 敌敌畏; 富集与检测; 固相萃取; 气相色谱

中图分类号: O657.7⁺1 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-6510(2013)01-0047-03

Enrichment and Detection of Dichlorvos and Methamidophos on Carbon Nanotubes

HAO Xiaopeng¹, TANG Xiaoping², CHEN Xiaoting¹, TANG Xudong¹

(1. College of Material Science and Chemical Engineering, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China; 2. Beijing Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Beijing 100026, China)

Abstract: Multi-walled carbon nanotubes were used as solid phase extraction materials. Organophosphorus pesticide aqueous solution in a given concentration was enriched by carbon nanotubes and then eluted with eluant. The content of organophosphorus pesticide in the eluent was evaluated with gas chromatograph and calculates recovery. At room temperature, the best enrichment condition was determined according to the enrichment time. By using ethyl acetate as eluent, elution conditions for higher recovery were determined according to the eluting temperature and time under neutral conditions. The results showed that carbon nanotubes for dichlorvos enrichment approached 100% in weight after 3 hours, but only had limited influence on the enrichment of methamidophos. Under neutral conditions of 60 °C and elution for 3 hours, dichlorvos recovery rate reached 75.9%. Therefore, carbon nanotubes can be used for dichlorvos extraction and analysis in actual water samples.

Key words: carbon nanotubes; dichlorvos; enrichment and detection; solid-phase extraction; gas chromatography

随着有机磷农药在农业和非农业领域的广泛应用, 其对环境的污染引起人们的关注^[1]. 在我国, 农药残留引起的食物中毒事件也时有发生. 农药残留分析是指对待测样本中微量农药残留进行定性和定量的分析. 对农药残留进行分析和监测, 是为了评价农药残留的危害性、保障人体健康、防止环境污染^[2]. 敌敌畏(DDVP)是一种重要的有机磷杀虫、杀螨剂, 具有触杀、胃毒和熏蒸作用, 易被皮肤吸收而引起中毒, 从而对人类健康和生态环境造成潜在的威胁^[1].

甲胺磷(MAP)也是一种高效广谱的有机磷酸酯杀虫剂, 毒理主要体现在对胆碱酯酶的抑制、对神经系统的影响、致畸性等^[3]. 因此检测水样中敌敌畏、甲胺磷的残留量具有重要的实用价值.

碳纳米管是单层或多层石墨层卷曲而成的管状物, 有较大的比表面和疏水的石墨表面, 是一种新型的吸附剂^[4]. 李权龙等^[5]首先利用 PMWCNTs SPE 柱, 测定了 8 种有机磷农药在 PMWCNTs SPE 柱上的穿漏体积和回收率, 表明除了甲胺磷和敌敌畏外,

收稿日期: 2012-09-12; 修回日期: 2012-10-22

基金项目: 国家质检总局科技计划项目(2010IK098)

作者简介: 郝晓鹏(1987—), 男, 河南洛阳人, 硕士研究生; 通信作者: 唐旭东, 教授, tangxd@tust.edu.cn.

二嗪农、甲基对硫磷、毒死蜱、对硫磷等的回收率高于 70%。利用碳纳米管吸附性能富集样品中的有机磷农药,有利于低浓度样品的快速检测。

本文利用碳纳米管为吸附剂,研究了碳纳米管对甲胺磷和敌敌畏的富集作用,以及洗脱剂对富集后的碳纳米管进行洗脱的最佳条件,利用气相色谱仪测定洗脱液中有机磷农药的含量并计算回收率。

1 实验

1.1 试剂和仪器

敌敌畏、甲胺磷、乙酸乙酯,化学纯,天津市化学试剂一厂;碳纳米管,L-MWNT-2040,深圳市纳米港有限公司。

GC-2010 型气相色谱仪,滕州鲁南分析仪器有限公司;SE-54 大口径毛细管色谱柱,0.53 mm × 30 m;氮-磷检测器。

1.2 实验过程

配制不同质量浓度的敌敌畏和甲胺磷的乙酸乙酯溶液,通过色谱分析确定敌敌畏和甲胺磷的含量与气相色谱峰面积的线性关系。配制 21.6 mg/L 的敌敌畏和甲胺磷的水溶液,取 10 mL 敌敌畏和甲胺磷的水溶液,加入碳纳米管对其富集。将定量滤纸过滤的碳纳米管放到有保鲜膜密封的烧杯中,取 10 mL 乙酸乙酯作为洗脱剂对碳纳米管进行洗脱,用气相色谱仪测试洗脱液中农药的含量,并计算回收率。

1.3 气相检测条件

敌敌畏:柱温 100 °C,检测器温度 240 °C,汽化温度 140 °C,载气(N₂)压力 0.080 MPa,空气压力 0.03 ~ 0.04 MPa,氢气压力 0.035 MPa。铂珠电流 2.0 mA;进样量 0.1 μL。

甲胺磷:柱温 90 °C,检测器温度 240 °C,汽化温度 140 °C,载气(N₂)压力 0.060 MPa,氢气压力 0.035 MPa,空气压力 0.035 MPa。铂珠电流 4.0 mA;进样量 0.1 μL。

2 结果与讨论

2.1 敌敌畏质量浓度与峰面积积分值关系

通过气相色谱的谱图可以确定不同物质的出峰时间。敌敌畏的乙酸乙酯溶液的气相色谱图,如图 1 所示。由图 1 可知,乙酸乙酯在气相色谱图中在 0.5 min 处出峰。敌敌畏在气相色谱图中在 7.2 min 处出峰。因此溶剂乙酸乙酯不影响敌敌畏的检测。

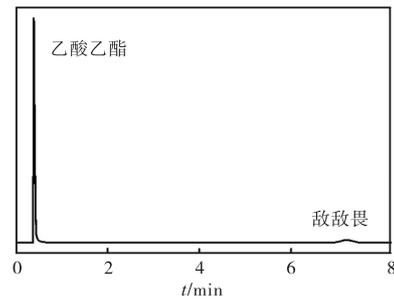


图 1 敌敌畏的乙酸乙酯溶液的气相色谱谱图
Fig. 1 Gas chromatographic spectrum of dichlorvos solution in ethyl acetate

通过从气相谱图可以得到不同质量浓度敌敌畏的乙酸乙酯溶液相应的峰面积积分值,以质量浓度为横坐标,峰面积积分值为纵坐标做拟合曲线,结果如图 2 所示。由图 2 可知,敌敌畏的含量与气相色谱图中的峰面积积分值呈线性关系,因此,可用气相色谱中峰面积的积分值确定敌敌畏的含量。

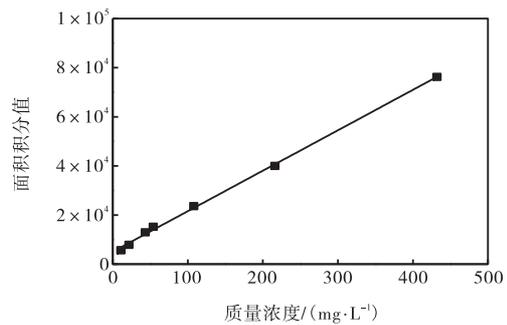


图 2 峰面积积分值与敌敌畏含量的拟合曲线
Fig. 2 Fitting curve of the area integral value to dichlorvos content

2.2 敌敌畏富集时间的确定

在室温下,配制 21.6 mg/L 的敌敌畏水溶液,用碳纳米管对敌敌畏的水溶液进行富集,改变富集时间,用气相色谱仪测试富集后的水溶液中敌敌畏的剩余量,其结果如图 3 所示。

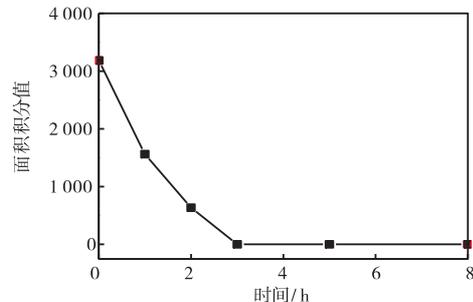


图 3 富集时间与峰面积积分值关系曲线
Fig. 3 Relationship diagram of enrichment time to area integral value

由图3可知,在室温条件下,当富集时间为3h时,水溶液中已经检测不出敌敌畏,可认为此时敌敌畏已经完全富集到碳纳米管中,故富集时间选为3h.

2.3 洗脱条件的影响

2.3.1 洗脱温度

在中性条件下,以乙酸乙酯为洗脱剂,洗脱时间为3h,改变洗脱温度,研究洗脱温度对洗脱效果的影响.对乙酸乙酯溶液进行气相色谱分析,结果如图4所示.

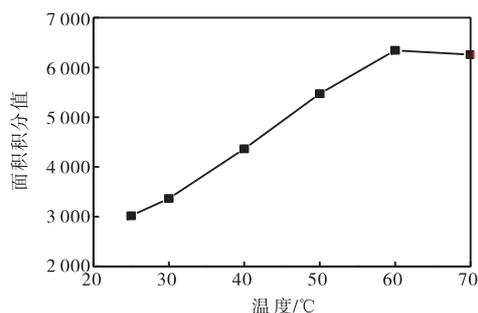


图4 峰面积积分值与温度的关系曲线

Fig. 4 Relationship diagram of area integral value to temperature

温度对洗脱结果影响很大,适当地提高洗脱温度,有利于洗脱剂将碳纳米管上的有机磷农药洗脱下来.如图4所示:洗脱液中敌敌畏含量随洗脱温度的升高而增加,当温度为60 °C时达到最大.超过60 °C,敌敌畏可能会受热分解,故有所下降.因此洗脱温度选用60 °C.

2.3.2 洗脱时间

在中性条件下,以乙酸乙酯为洗脱剂,洗脱温度为60 °C,通过改变洗脱的时间,研究洗脱时间对洗脱效果的影响.洗脱后对滤液进行色谱分析,结果如图5所示.

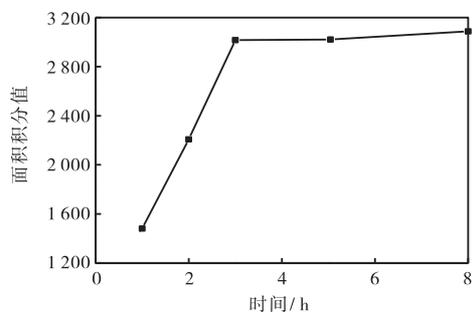


图5 峰面积积分值与洗脱时间的关系曲线

Fig. 5 Relationship diagram of the area integral value to elution time

由图5可知,随着洗脱时间的延长,滤液中敌敌

畏含量随之增加,当超过3h时,敌敌畏在两相中分配达到平衡,检测出来含量变化不大,故洗脱时间选用3h为宜.

2.3.3 敌敌畏回收率的计算

用碳纳米管对10 mL的质量浓度为21.6 mg/L的敌敌畏水溶液富集3h后,敌敌畏可完全富集到碳纳米管中,再用10 mL乙酸乙酯对碳纳米管洗脱3h,用气相色谱仪测得乙酸乙酯溶液中的敌敌畏峰面积的积分值为6344.5,由图2的线性关系得到该峰面积积分值对应质量浓度为16.4 mg/L,计算得到敌敌畏洗脱回收率为75.9%.

2.4 甲胺磷浓度与峰面积的关系

甲胺磷的乙酸乙酯溶液的气相色谱图如图6所示.由图6可看出,乙酸乙酯在0.5 min处出峰,甲胺磷在2.8 min处出峰,因此,溶剂对甲胺磷的检测不产生影响.

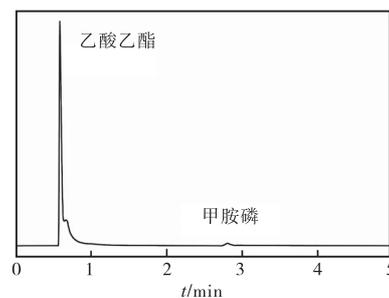


图6 甲胺磷的乙酸乙酯溶液的气相色谱谱图

Fig. 6 Gas chromatographic spectrum of the methamidophos solution in ethyl acetate

用气相色谱仪测试乙酸乙酯溶液中不同含量甲胺磷相对应的峰面积积分值,作拟合曲线,结果如图7所示.由图7可知,峰面积的积分值与甲胺磷的含量成线性关系,因此,气相色谱中峰面积积分值可以准确地表示乙酸乙酯溶液中甲胺磷的含量.

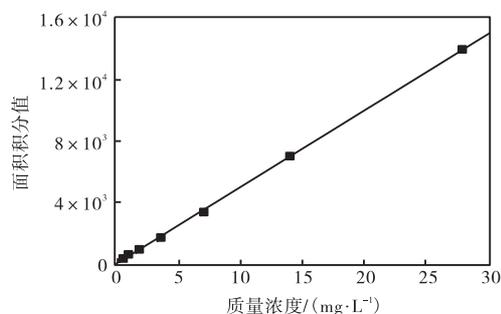


图7 峰面积积分值与甲胺磷含量的拟合曲线

Fig. 7 The fitting curve of the area integral value to methamidophos content

(下转第54页)