

· 研究论文 ·

基于 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{ZnO}_2$ 磁性纳米颗粒选择性富集-电感耦合等离子体发射光谱法检测蔬菜中痕量有机磷研究

巫远招, 徐维莲, 侯建国, 干宁*, 李天华

(新型功能材料及其制备科学国家重点实验室 宁波大学 材化学院, 浙江 宁波 315211)

摘要: 研究了磁性纳米微粒 Fe_3O_4 (核) / ZnO_2 (壳) (以 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{ZnO}_2$ 表示) 对有机磷 (OPs) 农药的选择性吸附性能。利用其富集水相中的 OPs 并在外加磁场下分离, 采用氢氧化钠洗脱, 建立了采用纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{ZnO}_2$ 磁性分离富集-电感耦合等离子体发射光谱 (ICP-AES) 法测定蔬菜中痕量 OPs 的新方法。以甲胺磷为 OPs 模拟物, 考察了 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{ZnO}_2$ 的用量、吸附时间、洗脱剂种类、浓度和共存物质等因素对 OPs 分离富集效率的影响。结果表明: 在 $\text{pH} = 7.0$ 时, 选用 $0.5 \text{ g Fe}_3\text{O}_4@ \text{ZnO}_2$ 富集 200 mL 含 0.1 mg/L 的甲胺磷水样, 振荡 2 h 后, 甲胺磷可被 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{ZnO}_2$ 完全富集, 经 $10 \text{ mL } 1 \text{ mol/L}$ 的氢氧化钠洗脱 1 h 采用 ICP-AES 法测定, 对 OPs 的检测限 (3σ) 可达 $4.4 \mu\text{g/L}$ 。样品添加回收率在 $99\% \sim 115\%$ 之间, 相对标准偏差为 $3.5\% \sim 7.8\%$ ($n = 4$)。由于用 ICP-AES 法测定蔬菜中的 OPs 时, 蔬菜中的蛋白、色素、纤维等基质几乎无干扰, 因而省去了用有机溶剂萃取的过程。由于 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{ZnO}_2$ 对 OPs 的富集倍数可达 $20 \sim 100$ 倍, 使得该方法的检测限低于常规气相色谱法, 且可用于热稳定性差、无紫外吸收的 OPs 分析。该方法简单准确、精密度好, 可以满足蔬菜表面痕量 OPs 残留的分离和测定。

关键词: Fe_3O_4 (核) / ZnO_2 (壳); 磁性分离富集; 电感耦合等离子体发射光谱; 有机磷农药

DOI 10.3969/j.issn.1008-7303.2010.02.11

中图分类号: O657.2

文献标志码: A

文章编号: 1008-7303(2010)02-0178-07

Determination of trace organophosphorus pesticides in vegetables by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry based on magnetic enrichment by nano $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{ZnO}_2$

WU Yuan-zhao, XU Wei-lian, HOU Jian-guo, GAN Ning*, LI Tian-hua

(The State Key Laboratory Base of Novel Functional Materials and Preparation Science, Faculty of Material Science and Chemical Engineering of Ningbo University, Ningbo 315211, Zhejiang Province, China)

Abstract A novel technique for the determination of trace organophosphorus pesticides (OPs) in vegetable by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry (ICP-AES) was established. The method was based on selective enrichment and separation of OPs from aqueous phase through

收稿日期: 2010-01-14 修回日期: 2010-04-28

作者简介: 巫远招 (1984-), 女, 江西赣州人, 硕士研究生, 物理化学专业, E-mail w yznanhang@163.com; * 通讯作者 (Author for correspondence): 干宁 (1974-), 男, 浙江平湖, 博士, 教授, 主要从事农药分析教学与科研, 电话: 0574-87609983 E-mail ganning@nbu.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金 (20805024); 浙江省自然科学基金 (Y106725); 宁波市科学基金 (No. 2008C50014) 资助项目。

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

magnetic nano- Fe_3O_4 (core) / ZiO_2 (shell) ($\text{Fe}_3\text{O}_4@Z\text{O}_2$) by adding external magnetic field. The conditions for separation and enrichment of OPs were optimized. Methamidophos was selected as representative and the optimum conditions such as adsorption time, amounts of adsorbent, elution concentration were considered. At pH = 7.0, 0.1 mg/L of methamidophos in 200 mL water samples was retained on 0.5 g $\text{Fe}_3\text{O}_4@Z\text{O}_2$ after shaking for 2 h. Extractions were performed by 10 mL 1.0 mol/L sodium hydroxide for 1 h. The recovery of 99.0% - 115% and detection limit of 4.4 $\mu\text{g}/\text{L}$ were obtained with relative standard deviations of 3.5% - 7.8% ($n = 4$). The method could avoid the usage of organic extraction solvent because the protein, pigment, fiber in the vegetables did not interfere with the adsorption of methamidophos. The OPs enrichment by $\text{Fe}_3\text{O}_4@Z\text{O}_2$ could be up to 20-100 times, so its detection limit was lower than that of gas chromatography. The method was simple, accurate, sensitive and could be applied for enrichment, separation and determination of trace OPs residues in surface of vegetables.

Key words Fe_3O_4 (core) / ZiO_2 (shell); magnetic separation and concentration; inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry; organophosphorus pesticide

有机磷类 (OPs) 农药残留问题给生态环境及食品安全带来了极大威胁, 各国政府管理部门制订的食品中 OPs 最大允许残留限量 (MRL) 标准也越来越低, 很多达到 0.05~0.1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ^[1-3]。然而, 目前应用最广泛的 OPs 测定方法, 包括气相色谱 (GC) 及气-质联用法 (GC-MS), 对于热稳定性差的 OPs (如辛硫磷) 常出现漏检现象^[4]; 液相色谱法对无紫外吸收的 OPs (如草甘膦) 需要进行衍生化^[5]; 电化学方法虽然灵敏快速, 但该方法主要适合于具有电活性的 OPs (如对硫磷) 的测定^[6-8]。此外, 由于蔬菜中存在的大量蛋白质、纤维素及色素等基底有机物会对采用上述方法检测 OPs 造成严重的背景干扰, 一般还需对样品进行提纯等前处理。常见的前处理方法包括液液萃取^[9]、索氏提取器提取^[10]及固相萃取^[11]等。尽管这些方法回收率高, 但是往往操作繁琐, 需用到大量有机溶剂, 易造成环境污染和对操作者的人身伤害^[12]。因此, 构建高效绿色的分离富集技术, 以及快速、准确地测定蔬菜中痕量 OPs 的方法对降低检测限至关重要。近年来, 利用纳米铁磁性氧化物 (如 Fe_3O_4) 材料构建的磁分离技术已成为前处理中的一支奇葩^[13-14]。 ZiO_2 不溶于水, 且对 OPs 具有高效、特异性吸附。Parham^[6]、Wang^[7]和 Liu^[8]等人均利用纳米 ZiO_2 结合高灵敏度的电化学检测技术, 测定了水中 $\mu\text{g}/\text{L}$ 级的 OPs。若通过在 Fe_3O_4 表面修饰 ZiO_2 合成 $\text{Fe}_3\text{O}_4@Z\text{O}_2$ 复合微粒, 将具有磁感应性和选择性富集 OPs 的双重优点, 从而在外磁场作用下实现对 OPs 的分离富集, 但目前尚未见相关报道。

采用电感耦合等离子体发射光谱法 (ICP-AES) 对

磷元素进行测定具有简便快速、选择性好的特点, 而蔬菜中共存的有机元素 C、H、O 则无信号, 故该方法的抗有机物干扰能力很强。综上所述, 本文提出了采用纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4@Z\text{O}_2$ 磁性分离富集-电感耦合等离子体发射光谱 (ICP-AES) 法测定痕量 OPs 的新方法, 并用于蔬菜样品表面 OPs 残留检测, 效果良好。

1 实验部分

1.1 试剂和样品

甲胺磷 (methamidophos)、速灭磷 (mevinphos)、三唑磷 (triazophos)、氧化乐果 (omehoate)、敌百虫 (trichlorfon)、甲基对硫磷 (methyl parathion)、甲拌磷 (phorate)、草甘膦 (glyphosate)、辛硫磷 (phoxin) 等 OPs 均购自 Sigma 公司, 浓度均为 100 mg/L, 使用时加入一定量的乙腈/水溶液配制成不同浓度样品。氢氧化钠 (优级纯, 上海山海工学团实验二厂); $\text{Fe}_3\text{O}_4@Z\text{O}_2$ 磁性微粒 (自制); 其他试剂均为分析纯, 实验用水均为二次蒸馏水。小白菜、西兰花、大白菜等 (购自宁波大学农贸市场)。

1.2 主要仪器

ICP Optima 2100 电感耦合等离子体发射光谱仪 (美国 PE 公司) 及流动注射进样系统, 工作条件: 射频功率为 1300 W, 雾化器氩气流量为 0.8 L/min, 等离子体氩气流量为 15 L/min, 辅助气氩气流量为 0.2 L/min, 蠕动泵流速为 0.8 L/min, 磷检测波长 213.617 nm。磁力搅拌器 (上海司乐仪器厂); NdFeB 稀土强磁铁 (杭州强磁器材有限公司); ZS90 纳米粒度分析仪 (英国马尔文仪器有限公司);

S2 RANGER X 射线荧光光谱仪 (德国 Bruker 公司); GC-14B 型气相色谱仪 (日本岛津公司)。

1.3 $\text{Fe}_3\text{O}_4@Z\text{iO}_2$ 磁性微粒的合成和表征

参考文献 [14] 方法, 采用共沉淀法先合成纳米 Fe_3O_4 , 再在其表面包裹 $Z\text{iO}_2$, 合成了 $\text{Fe}_3\text{O}_4@Z\text{iO}_2$ 磁性微粒, 其最大粒径为 186 nm (占微粒总数的 93.2%), 最小粒径为 45.83 nm (占微粒总数的 6.8%)。采用 X 射线荧光光谱对 $\text{Fe}_3\text{O}_4@Z\text{iO}_2$ 进行表征, 显示出 $Z\text{r-K}\beta$ 17.8 keV、 $Z\text{r-K}\alpha$ 15.8 keV、 $Z\text{r-L}\beta$ 2.1 keV 及 $Z\text{r-L}\alpha$ 2.0 keV 峰和 $\text{Fe-K}\beta$ 7.1 keV、 $\text{Fe-K}\alpha$ 6.4 keV 峰, 说明该磁性微粒中含有 $Z\text{iO}_2$ 和 Fe_3O_4 。

1.4 样品处理和检测

1.4.1 本研究方法 取一定量蔬菜样品, 先用少量水洗净泥沙, 再参考文献 [15] 方法进行。取 5.0 g 待测样品, 先用 200 mL 0.1 mol/L 的氯化钠溶液浸泡 0.5 h, 再加入 0.5 g 的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@Z\text{iO}_2$ 混合搅拌 2 h 利用外加磁场将 $\text{Fe}_3\text{O}_4@Z\text{iO}_2$ 与上清液分离 (分离效果见图 1) 后, 加入 10 mL 1 mol/L 的氢氧化钠溶液 (洗脱剂) 搅拌沉淀 1 h 再进行磁性分离, 取上清液 (富集倍数为 20), 采用 ICP-AES 在波长 213.617 nm 下测定。

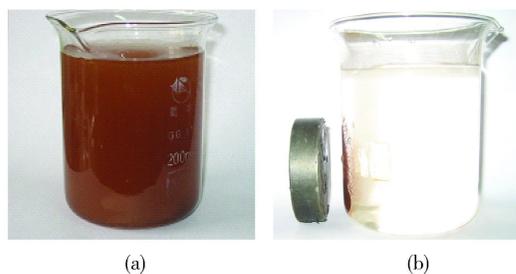


图 1 $\text{Fe}_3\text{O}_4@Z\text{iO}_2$ 对 OPs 的磁性分离效果

Fig 1 The separation response of $\text{Fe}_3\text{O}_4@Z\text{iO}_2$ to OPs

(a) $\text{Fe}_3\text{O}_4@Z\text{iO}_2$ 对 OPs 的吸附; (b) 外加磁场下。

(a) Adsorption of $\text{Fe}_3\text{O}_4@Z\text{iO}_2$ to OPs (b) In magnetic field

1.4.2 $\text{Fe}_3\text{O}_4@Z\text{iO}_2$ 对 OPs 粒径的影响 分别采用不同粒径的 0.5 g $\text{Fe}_3\text{O}_4@Z\text{iO}_2$ (粒径分别为 1000~1200 nm, 100~200 nm) 对 200 mL 0.1 mg/L 的甲胺磷吸附 2 h 然后用 10 mL 1 mol/L 的氢氧化钠洗脱 1 h 供 ICP-AES 检测。

1.4.3 pH 值和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@Z\text{iO}_2$ 吸附时间对检测的影响

1.4.3.1 pH 值的影响 用 0.1 mol/L 的盐酸调节

200 mL 0.1 mg/L 甲胺磷的 pH 分别为 3.0、5.0、6.0、7.0 和 7.5 加入 0.5 g $\text{Fe}_3\text{O}_4@Z\text{iO}_2$ 吸附 2 h 再用 10 mL 1 mol/L 的氢氧化钠洗脱 1 h 供 ICP-AES 检测。

1.4.3.2 吸附时间的影响 在 200 mL 0.1 mg/L 的甲胺磷溶液中加入 0.5 g $\text{Fe}_3\text{O}_4@Z\text{iO}_2$ 分别吸附 0.5、1.0、1.5、2.0 和 2.5 h 同法进行洗脱和检测。

1.4.4 氢氧化钠洗脱时间和浓度对洗脱效率的影响

1.4.4.1 洗脱时间的影响 在 200 mL 0.1 mg/L 的甲胺磷溶液中加入 0.5 g $\text{Fe}_3\text{O}_4@Z\text{iO}_2$ 并吸附 2 h 后, 用 10 mL 1 mol/L 的氢氧化钠分别洗脱 0.5、1.0、1.5 和 2.0 h 采用 ICP-AES 检测。

1.4.4.2 氢氧化钠浓度的影响 在 200 mL 0.1 mg/L 的甲胺磷溶液中加入 0.5 g $\text{Fe}_3\text{O}_4@Z\text{iO}_2$ 并吸附 2 h 后, 分别用 0.5、1.0、2.0、3.0 mol/L 的氢氧化钠溶液 10 mL 洗脱 1 h 供 ICP-AES 检测。

1.4.5 $\text{Fe}_3\text{O}_4@Z\text{iO}_2$ 对不同种类有机磷的吸附富集 采用 200 mL 0.1 mg/L 的不同有机磷农药 (分别为: 禁用农药甲胺磷; 常见重点监测农药速灭磷、三唑磷、氧化乐果、敌百虫、甲基对硫磷; 弱紫外吸收的甲拌磷、草甘膦及热稳定性差的辛硫磷) 溶液, 分别加入 0.5 g $\text{Fe}_3\text{O}_4@Z\text{iO}_2$ 并吸附 2 h 用 1 mol/L 的氢氧化钠溶液 10 mL 洗脱 1 h 供 ICP-AES 检测。

1.4.6 无机磷对有机磷吸附的干扰试验 配制 2.8 mg/L 的磷酸二氢钾溶液 (其中 PO_4^{3-} 的浓度为 2 mg/L), 采用 0.5 g $\text{Fe}_3\text{O}_4@Z\text{iO}_2$ 分别吸附 0.1 mg/L 的甲胺磷 [大多数 OPs 的最大允许残留限量 (MRL) 值] 和 2 mg/L 的 PO_4^{3-} (后者浓度为前者的 20 倍) 2 h 然后用 1 mol/L 的氢氧化钠 10 mL 洗脱 1 h 供 ICP-AES 检测。

1.4.7 其他物质的干扰 分别考察下列物质对 0.5 g $\text{Fe}_3\text{O}_4@Z\text{iO}_2$ 吸附 0.1 mg/L 甲胺磷的干扰: 50 mg/L 的丙酮、乙醇、乙腈水溶液; 水中常见无机离子, 包括 100 mg/L 的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 NO_3^- 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} ; 常见蔬菜中基底有机物, 包括: 100 mg/L 纤维素、色素、蛋白质 (以 BSA 为代表)。

1.4.8 GC 法测定^[17] 采用火焰光度检测器 (FPD), 磷型滤光片。定量柱为 BP 30m × 0.32mm × 0.56 μm 石英毛细管柱。进样口及检测器温度为 250 °C。柱升温程序: 125 °C 保持 5 min; 5 °C/min 升至 150 °C, 保持 5 min; 3 °C/min 升至 165 °C, 保持 3 min; 5 °C/min 升至 190 °C, 保持 8 min。

2 结果和讨论

2.1 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{ZrO}_2$ 对 OPs 的富集效应、最佳用量和粒径影响

图 2a 为采用 ICP-AES 检测 0.1 mg/L 甲胺磷的光谱图, 可见信号微弱; 图 2b 为采用 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{ZrO}_2$ 富集上述溶液 20 倍并洗脱后 (最终洗脱浓度为 2 mg/L) 的光谱图, 出现了明显的光信号。由此可见, 采用 ICP-AES 直接检测处于 MRL 浓度 (0.1 mg/L) 的 OPs 时, 往往低于仪器的检测限; 而经过 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{ZrO}_2$ 对 OPs 富集后信号扩增效果显著。

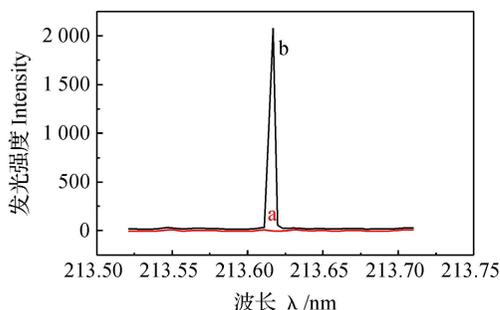


图 2 ICP 光谱图

Fig 2 The ICP spectrum

a 水洗脱的 0.1 mg/L 甲胺磷;

b 用 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{ZrO}_2$ 富集 20 倍洗脱后的甲胺磷。

a 0.1 mg/L of methamidophos in water

b After 20-fold enrichment by $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{ZrO}_2$.

以甲胺磷为 OPs 模拟物, 考察不同 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{ZrO}_2$ 用量对其吸附率及洗脱率的影响。据文献 [6] 推测, $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{ZrO}_2$ 吸附 OPs 的原理见图 3。Zr 是典型的路易斯硬酸, 对有机磷中 $\text{P}=\text{X}$ ($\text{X}=\text{O}$ 或 S) 的 X 原子可产生强烈吸附作用。实验结果表明, 随着 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{ZrO}_2$ 用量的增加, 对 0.1 mg/L 甲胺磷的吸附率 (图 4) 和洗脱率 (图 5) 随之增加, 当 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{ZrO}_2$ 的质量 (m) 达到 0.5 g 时达到饱和。对于 200 mL 质量浓度为 0.05~1 mg/L 的甲胺磷 (常见蔬菜中 OPs 的农药残留量范围), 0.5 g $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{ZrO}_2$ 在 2 h 内均可完全吸附, 并在 1 h 内洗脱, 因此, 实验中 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{ZrO}_2$ 用量选定为 0.5 g。

研究发现: 当粒径为 100~200 nm 时, $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{ZrO}_2$ 对 OPs 的饱和吸附量为 0.22 mol/g 而当粒径 > 1000 nm 后, 饱和吸附量下降为 0.1 mol/g。但前者 (2 h) 比后者 (3 h) 的吸附时间缩短了 0.5 倍。推测其原因可能是由于纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{ZrO}_2$ 具有较大的比表面积, 故而比常规尺寸下的微粒对 OPs 具有更理想的吸附效率。

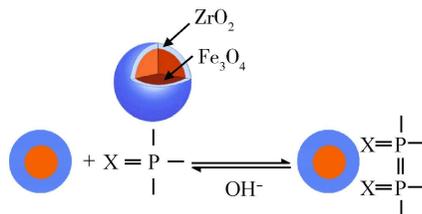


图 3 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{ZrO}_2$ 对 OPs 吸附示意图

Fig 3 The scheme of adsorption of $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{ZrO}_2$ to OPs

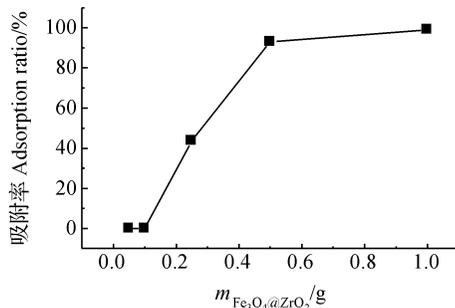


图 4 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{ZrO}_2$ 磁性微粒的用量对 0.1 mg/L 甲胺磷吸附率的影响

Fig 4 Effect of quantity of $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{ZrO}_2$ on adsorption ratio of 0.1 mg/L of methamidophos

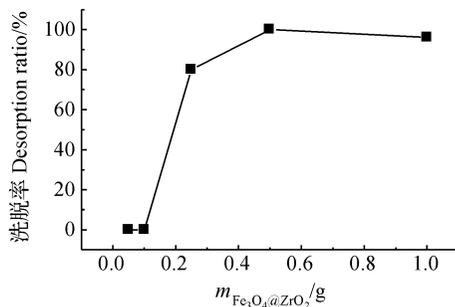


图 5 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{ZrO}_2$ 磁性微粒用量对 0.1 mg/L 甲胺磷洗脱率的影响

Fig 5 Effect of quantity of $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{ZrO}_2$ on desorption ratio of 0.1 mg/L of methamidophos

2.2 最佳吸附 pH 和时间

采用盐酸调节溶液 $\text{pH} = 3.0 \sim 7.5$ 发现吸附率均为 100%, 考虑到一般蔬菜洗涤用水为中性, 故选择最佳吸附 pH 为 7.0。实验发现, 随着吸附时间的延长, 甲胺磷被吸附率也随之增大, 2 h 后吸附率达到最大 (图 6)。所以本实验采用的吸附时间为 2.0 h。

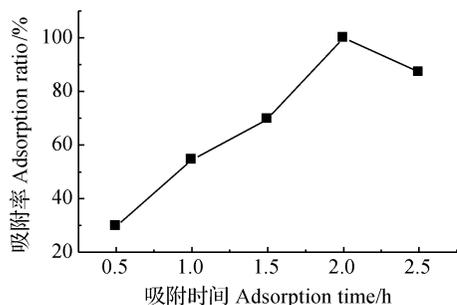


图 6 不同吸附时间对甲胺磷吸附的影响

Fig 6 Effect of time on adsorption ratio of methamidophos

2.3 氢氧化钠洗脱时间和浓度

据文献 [18] 报道, 采用氢氧化钠和碳酸钠溶液均能将吸附在 ZrO_2 上的 OPs 完全洗脱下来。实验发现, 采用碳酸钠作洗脱剂时, CP-AES 基线漂移较严重, 且洗脱时间较用氢氧化钠洗脱时长 1~2 倍。因此, 本实验以氢氧化钠作为洗脱剂。实验结果表明, 随着洗脱时间的延长, 甲胺磷的洗脱率也随之增大, 1.0 h 后不再有明显变化, 故本实验采用 1.0 h 为最佳洗脱时间。固定洗脱液体积为 10 mL, 由图 7 可见, 随着氢氧化钠浓度的提高洗脱率不断升高,

浓度达到 1 mol/L 后洗脱率反而下降。据文献 [19] 报道, 氢氧化钠存在着一个洗脱临界浓度, 低于此浓度时 OPs 不能完全被洗脱, 而高于此浓度时洗脱率反而降低。故确定最佳的氢氧化钠浓度为 1 mol/L。

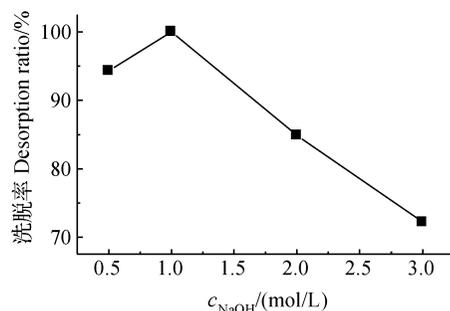


图 7 氢氧化钠浓度对洗脱率的影响

Fig 7 Effect of concentration of sodium hydroxide on desorption ratio of methamidophos

2.4 $Fe_3O_4@ZrO_2$ 对不同种类有机磷的吸附富集

实验发现, $Fe_3O_4@ZrO_2$ 磁性微粒对供试各类 OPs 均有很好的吸附性, 且检测范围最低值均小于 MRL 值, 可以满足 MRL 测定要求 (见表 1)。

表 1 $Fe_3O_4@ZrO_2$ 对不同种类有机磷的吸附富集和检测范围Table 1 The adsorption folds and detection range of OPs with $Fe_3O_4@ZrO_2$

样品 Samples	富集倍数 Adsorption folds	检测范围 Detection range/(mg/L)	最大允许残留限量 MRL/(mg/L)
速灭磷 mevinphos	50	0.01~1	0.05
三唑磷 triazophos	50	0.01~1	0.05
氧化乐果 omethoate	20	0.05~1	0.1
敌百虫 diazinex	20	0.05~1	0.5
甲基对硫磷 methidathion methyl	30	0.05~1	0.2
甲拌磷 phorate	20	0.05~1	0.1
草甘膦 glyphosate	30	0.05~1	0.1
辛硫磷 phoxin e	30	0.01~1	0.1

2.5 $Fe_3O_4@ZrO_2$ 的再生

采用经氢氧化钠洗脱后的 $Fe_3O_4@ZrO_2$ 微粒重新进行吸附 OPs 实验, 发现每批次 $Fe_3O_4@ZrO_2$ 可以反复使用 10 次以上, 而吸附效率无变化, 说明其可再生使用。

2.6 无机磷对有机磷吸附的干扰

实验发现: 上清液中 PO_4^{3-} 的浓度无变化; 而甲胺磷则被 $Fe_3O_4@ZrO_2$ 完全吸附, 用氢氧化钠洗脱后可被完全回收测定 (见图 8)。说明 $Fe_3O_4@ZrO_2$ 对 OPs 的吸附性远强于对无机磷的, 这与文献 [8] 中“ ZrO_2 对有机磷吸附比对无机磷强”的报道一致。

推测其原因可能是: ZrO_2 属于憎水化合物, 其对脂溶性 OPs 的吸附能力强于对亲水性的无机磷酸根。但实验中也发现, 当 PO_4^{3-} 的浓度达到 5 mg/L 后 (无机磷的浓度/有机磷的浓度 > 50 倍), 将有 10% 会被 ZrO_2 吸附, 因此无机磷可能产生干扰的浓度为 5 mg/L。中国地表水中无机磷含量通常不超过 0.02 mg/L, 即使是在严重富营养化的水体中也小于 1 mg/L, 远低于对 OPs 产生干扰的浓度^[16]。此外, 本实验中检测的是蔬菜表面的 OPs 残留, 蔬菜组织中的含磷化合物不会对测定产生干扰。

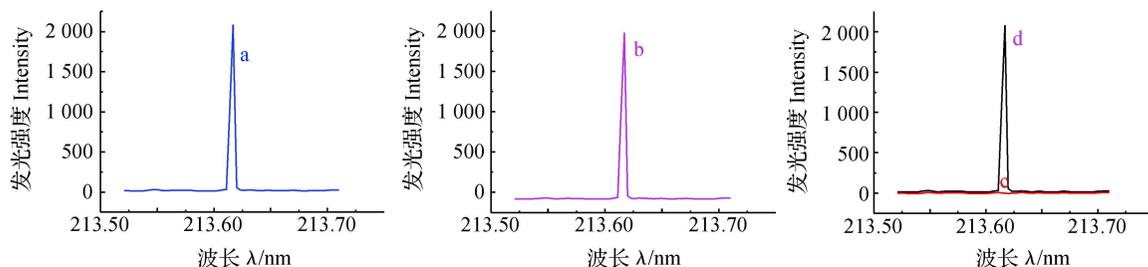


图 8 ICP图谱

Fig 8 The ICP spectrum

a 2 mg/L 的 PO_4^{3-} ; b 2 mg/L 的 PO_4^{3-} 被 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{ZrO}_2$ 吸附 2 h 后; c 0.1 mg/L 的甲胺磷; d $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{ZrO}_2$ 富集 20 倍的。

a 2 mg/L of PO_4^{3-} ; b 2 mg/L of PO_4^{3-} after enrichment by $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{ZrO}_2$;

c 0.1 mg/L of methanidophos; d 0.1 mg/L of methanidophos after 20-fold enrichment by $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{ZrO}_2$.

2.7 其他物质的干扰

实验发现,除 50 mg/L (500 倍浓度) 的丙酮有一定干扰外,水中常见无机离子和蛋白质、纤维素、色素的干扰倍数均在 1000 倍以上,干扰较小。推测可能是由于当丙酮浓度较高时,其羰基 $\text{C}=\text{O}$ 会与 OPs 中的 $\text{P}=\text{X}$ 竞争对 ZrO_2 吸附的活性位点。

2.8 标准曲线

在选定的 ICP 工作条件下,通过测定一系列不同浓度的 OPs 标准溶液,获得标准曲线的回归方程为 $Y = 2.280X - 634.7$, 相关系数 $R^2 = 0.9999$, 线性范围为 0.1~50 mg/L。

2.9 对实际样品的检测、回收率、灵敏度及精密度

在优化的实验条件下,对部分蔬菜表面的 OPs 残留进行了检测,结果见表 2 (样品中 OPs 浓度是通过检测磷的摩尔浓度后,折算成甲胺磷的质量浓度得到),富集倍数为 50。实验测得样品的添加回收率为 99%~115%,最小检出量 (LOD) 可达 4.4 $\mu\text{g/L}$, 相对标准偏差 3.5%~7.8% ($n = 4$),说明本方法具有很高的精密度和灵敏度。检测结果与标准的 GC 法基本一致,表明该方法可实现蔬菜表面有机磷残留的分离、富集和检测,具有良好的准确性。

表 2 实际样品中 OPs 的测定 ($n = 4$)

Table 2 The determination of OPs in actual samples

样品 Sample	本方法测定值 This method/(mg/kg)	GC 法测定值 GC method/(mg/kg)	添加水平 Fortified level/(mg/kg)	加标后测定量 Measured/(mg/kg)	回收率 Recovery %
小白菜 Pakchoi	0.085	0.082	0.1	0.185	99.4
西兰花 Broccoli	0.43	0.45	0.5	0.95	104.4
大白菜 Celery cabbage	0.42	0.39	0.5	0.98	114.1

3 结论

本研究利用纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{ZrO}_2$ 微粒兼具选择性富集 OPs 和超顺磁性的优势,通过外加磁场实现 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{ZrO}_2$ 对 OPs 的吸附富集后,再通过 ICP-AES 进行检测,提高了 OPs 的检测灵敏度,无机磷的干扰很小;采用 ICP-AES 检测蔬菜表面 OPs 残留时,蛋白质、纤维素、色素等有机物中共存的大量的 C、H、O、N 元素不存在光谱干扰,故在样品前处理

中无需对上述有机杂质进行分离,简化了实验步骤;由于 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{ZrO}_2$ 磁性微粒可再生,可进一步降低检测成本,使得该方法适合用于瓜果蔬菜表面痕量有机磷残留的分析测定。

参考文献:

- [1] ZAMBON N C G, QUINTOM, VETRO N D, et al. Solid-phase microextraction-gas chromatography mass spectrometry: A fast and simple screening method for the assessment of

- organophosphorus pesticides residues in wine and fruit juices [J]. Food Chem, 2004, 86: 269-274
- [2] LIU Li-bin (刘荔彬), HASHI Y u-ki (端裕树), Q N Y a-ping (秦亚萍), et al 农产品中多种残留农药的气相色谱质谱快速检测 [J]. Chin J Anal Chem (分析化学), 2006, 34(6): 783-786
- [3] ZHANG Hong (张洪), ZHAO Li-juan (赵丽娟), Q N Shu (秦曙), et al 残留的五种有机磷农药在菜豆烹饪过程中的降解 [J]. Chin J Pestic Sci (农药学学报), 2007, 9(1): 71-75
- [4] WU Hui-qin (吴惠勤), W ANG Yun-yu (王云玉), CAI Ming-zhao (蔡明招), et al 气相色谱-质谱法分析辛硫磷过程中热分解产物的研究 [J]. Chin J Anal Lab (分析实验室), 2009, 28(2): 100-103
- [5] LI Bo (李波), DENG Xiao-jun (邓晓军), GUO De-hua (郭德华), et al 高效液相色谱-串联质谱法检测食品中的草甘膦及其主要代谢物氨基磷酸残留 [J]. Chin J Chromatogr (色谱), 2007, 25(4): 486-490
- [6] PARHAM H, RAHBAR N. Square wave voltammetric determination of methyl parathion using ZnO_2 -nanoparticles modified carbon paste electrode [J]. J Hazard Mater, 2010, 177(1- 33): 1077-1084.
- [7] WANG M, LIZ Y. Nano-composite ZnO_2 /Au film electrode for voltammetric detection of parathion [J]. Sens Actuator, B, 2008, 133: 607-612.
- [8] LIU G D, LIN Y H. Electrochemical sensor for organophosphate pesticides and nerve agents using zirconia nanoparticles as selective sorbents [J]. Anal Chem, 2005, 77: 5894-5901
- [9] ALBERO B, BRUNETE C S, TADEO J L. Multiresidue determination of pesticides in juice by solid-phase extraction and gas chromatography mass spectrometry [J]. Talanta, 2005, 66: 917-924.
- [10] FENG Shi-de (冯世德), WANG Bo (王波), QU Hong-jie (曲红杰). 农药残留分析技术进展概述 [J]. Heilongjiang Agric Sci (黑龙江农业科学), 2005(3): 27-29.
- [11] LIU Min (刘敏), HASHI Y u-ki (端裕树), SONG Yuan-yuan (宋苑苑), et al 分散固相萃取-液相色谱-质谱检测蔬菜水果中氨基甲酸酯和有机磷农药 [J]. Chin J Anal Chem (分析化学), 2006, 34(7): 941-945.
- [12] YUAN Jia-qi (袁家齐), YONG Wei (雍伟), CAI Hui-xia (蔡慧霞), et al “胃袋式”大体积直接进样分析大米中多种有机磷农药残留 [J]. Chin J Pestic Sci (农药学学报), 2006, 8(4): 353-358
- [13] QIU J D, XIONG M, LIANG R P, et al Synthesis and characterization of femcene modified Fe_3O_4 @ Au magnetic nanoparticles and its application [J]. Biosens Bioelectron, 2009, 24: 2649-2653.
- [14] XU X L, GARY F, HUMFELD K D, et al. Synthesis and utilization of monodisperse superparamagnetic colloidal particles for magnetically controllable photonic crystals [J]. Chem Mater, 2002, 14: 1249-1256
- [15] ZHAO Hou-min (赵厚民), XU Hui (徐慧). 碱水解法快速检测蔬菜中有机磷农药残留的研究 [J]. J Nanjing Normal Univ: Engin Tech (南京师范大学学报: 工程技术版), 2005, 5(2): 80-82.
- [16] QI Wen-qi (齐文启), CHEN Guang (陈光), SUN Zong-guang (孙宗光), et al 总氮、总磷监测中存在的有关问题 [J]. Environmental Monitoring in China (中国环境监测), 2005, 21(2): 31-35.

(责任编辑: 金淑惠)

· 简讯 ·

“973”项目启动会顺利召开

“分子靶标导向的绿色化学农药创新研究”“973”项目启动会暨“第六次绿色农药科学会议(2010年春)”于2010年4月6-8日在上海华东理工大学奉贤校区大学生活动中心顺利召开。会议由首席科学家钱旭红教授主持。科技部项目咨询专家周广和研究员、张芝利研究员、喻子牛教授和李正名院士、沈寅初院士等项目专家组9位专家参加了本次会议。参会人员共117位。会议围绕候选农药与候选靶标,做了三大交叉研究内容学术报告,学术骨干和新进入的研究人员分别做了规定内容学术报告和规定外自由报告。此外,还召开了项目组内专家会议。根据会议各方反映及建议,最终形成了“973”项目启动会备忘录,便于今后项目执行中参考。

(杨新玲 供稿)