

CoFe₂O₄@CSC 材料的合成及其对水样中拟除虫菊酯类杀虫剂的磁固相萃取

李小路^{1,2}, 吕思颖¹, 郑小妮¹, 赖嘉豪¹, 杨 静¹, 崔世海¹

(1.南京师范大学化学与材料科学学院,江苏省生物医药功能材料协同创新中心,江苏省生物功能材料重点实验室,江苏 南京 210023)

(2.江苏环保产业技术研究院股份公司,江苏 南京 210019)

[摘要] 基于混合煅烧法成功制备了磁性甘蔗皮碳化材料 CoFe₂O₄@CSC,并通过 XRD、TEM、SEM 和 VSM 等对材料的晶相结构、表面形貌和磁性大小进行了表征。将所制备的材料用于水体中 4 种菊酯类杀虫剂的磁固相萃取,实验结果表明,当材料使用量为 40 mg、体系 pH 为 7.0、平衡吸附时间 10 min、选用乙腈为洗脱剂时,目标分析物的回收率最高可达到 100.44%、99.74%、96.82% 及 99.22%,且材料循环使用 6 次后,萃取效果无明显下降。环境水样的实际检测结果表明所建立方法具有良好的准确度与可靠性。

[关键词] 生物质碳,铁酸钴,菊酯类杀虫剂,磁固相萃取

[中图分类号] O652.6 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 1672-1292(2022)02-0087-06

Synthesis of CoFe₂O₄@CSC Material and Its Magnetic Solid Phase Extraction of Pyrethroid Insecticides in Water

Li Xiaolu^{1,2}, Lü Siying¹, Zheng Xiaoni¹, Lai Jiahao¹, Yang Jing¹, Cui Shihai¹

(1.Jiangsu Collaborative Innovation Center of Biomedical Functional Materials, Jiangsu Key Laboratory of Biomedical Materials, School of Chemistry and Materials Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210023, China)

2.Jiangsu Academy of Environmental Industry and Technology Corporation, Nanjing 210019, China)

Abstract: The magnetic sugarcane peel carbonized material CoFe₂O₄@CSC is successfully prepared on the basis of the hybrid calcination method. The crystal structure, surface morphology and magnetism of the material are characterized by XRD, TEM, SEM and VSM analysis. The results of magnetic solid phase extraction of four pyrethroid insecticides show the best conditions: the amount of material is 40 mg, the pH is 7.0, the equilibrium time is 10 min, and acetonitrile is selected as the eluent. The recovery rate can reach 100.44%, 99.74%, 96.82% and 99.22%. After the material recycles 6 times, the effect does not decrease significantly. The test of environmental water samples show that the established method has good accuracy and reliability.

Key words: biomass carbon, cobalt ferrite, pyrethroid insecticides, magnetic solid phase extraction

作为重要的人工合成杀虫剂,拟除虫菊酯具有高效、广谱等特性,在我国农业生产中有广泛的应用。研究表明,虽然环境水体中拟除虫菊酯类物质的浓度相对较低^[1-3],但其对水生动物(如鱼类)具有较高的毒性,人体长时间的暴露亦会导致肌肉痉挛、呼吸衰竭等不良症状。因此,开发拟除虫菊酯类农药的痕量检测方法具有重要的理论与应用意义。

与其他处理技术相比,固相萃取技术(SPE)可减少有害有机溶剂的使用,简化繁琐的样品洗脱步骤,易于实现自动化,并可对样品中的痕量化合物进行高倍的富集。另一方面,由于固相萃取过程的扩散和传质速率有限,萃取过程的平衡时间通常较长。磁固相萃取(magnetic solid phase extraction, MSPE)与传统的 SPE 技术不同,这种微纳米颗粒可完全暴露于待测体系,并与之充分接触,能够在短时间内从大体积的待

收稿日期:2021-07-30.

基金项目:国家自然科学基金项目(21177061)、江苏省自然科学基金项目(BK20150968)、江苏省科技型创业企业孵化项目(BC2016003)。

通讯作者:杨 静,博士,正高级实验师,研究方向:环境化学。E-mail:chemyangjing@njnu.edu.cn

测体系中吸附和萃取待测物质。此外,磁性颗粒易于通过外加磁场从待测体系中分离和收集,避免了繁琐的过滤或离心过程。常用的磁性载体有四氧化三铁和铁酸钴等,具有极高的磁性和稳定性,其表面可用吸附材料改性。常用的吸附材料包括碳纳米管、 C_3N_4 、石墨烯、金属有机框架和生物质材料等^[4-9],其中生物质材料来源广泛、理化性质稳定、比表面积较大,且能较好地吸附水体中的有机污染物。本文拟采用甘蔗皮为碳源,以 $CoFe_2O_4$ 为磁核、 $NaHCO_3$ 为致孔剂制备 $CoFe_2O_4@CSC$ 碳化材料,选取甲氰菊酯(fenprothrin, Fenp)、联苯菊酯(bifenthrin, BFT)、溴氰菊酯(deltamethrin, DMT)和高效氯氟氰菊酯(lambda-cyhalothrin, L-CHT)为目标污染物,探讨 MSPE 过程中的外界因素对样品回收率的影响,建立痕量拟除虫菊酯类物质的样品预处理方法,并应用于实际水样的检测。

1 实验方法

1.1 主要试剂及仪器

六水合氯化铁(III),六水合硝酸钴(II),氢氧化钠,碳酸氢钠,无水乙醇($EtOH$),氨水(25%),盐酸(37%),氯化钠,甲醇,丙酮,乙腈,均来源于国药集团化学试剂有限公司;甲氰菊酯,高效氯氟氰菊酯,溴氰菊酯,联苯菊酯,均来源于上海市农药研究所;以上药品均为分析纯。实验中所使用纯净水均产自杭州娃哈哈集团有限公司。实际环境水样主要包括长江水、玄武湖水、自来水,所有采集样品均进行过滤预处理。

超声波振荡器 HT-500A,梅特勒-托利多仪器有限公司;管式炉 OTF-1200X,合肥科晶材料技术有限公司;透射电子显微镜 H-7650,日本 Hitachi 公司;扫描电子显微镜 S-3400N II,日本 Hitachi 公司;红外光谱仪 Tensor 27,德国布鲁克公司;热重分析仪 STA449F3,德国 Netzsch 公司;XRD 粉末衍射仪 X'TRA,美国赛默飞世尔科技有限公司;BET 测试仪 ASAP 2050,美国微电子仪器有限公司;振动样品磁强计 VSM 7404,美国 Lake Shore 公司;高效液相色谱仪 Waters 1525,美国沃特世公司。

1.2 实验步骤

1.2.1 $CoFe_2O_4$ 纳米颗粒的制备

$CoFe_2O_4$ 材料的合成基于文献[10]报道并略作改进。在 30 mL 纯水中依次加入 20 mmol $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 及 10 mmol $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$,并调节体系 pH 至 12。在 105 $^{\circ}C$ 下烘干 10 h 后转移至管式炉中,在升温速率为 5 $^{\circ}C/min$ 及氩气保护下于 400 $^{\circ}C$ 热解 4 h。冷却至室温后洗涤并干燥,即可得到 $CoFe_2O_4$ 纳米颗粒。

1.2.2 $CoFe_2O_4@CSC$ 复合材料的制备

将清洁的甘蔗皮于 110 $^{\circ}C$ 下热处理 24 h 后研磨成粉末备用。分别取一定质量的 $CoFe_2O_4$ 、甘蔗皮粉和 $NaHCO_3$ (0.5 g)混合均匀后于 500 $^{\circ}C$ 氩气环境下碳化。冷却至室温后以纯水及乙醇交替洗涤并干燥,所得产品即为 $CoFe_2O_4@CSC$ 复合材料。其中, $CoFe_2O_4$ 与甘蔗皮粉的质量比为 0.5:1、1:1 及 2:1,相应制备所得材料命名为 CB0.5、CB1 及 CB2,未添加 $CoFe_2O_4$ 合成的材料为 CSC。

1.3 磁固相萃取实验

在拟除虫菊酯溶液中加入适量 $CoFe_2O_4@CSC$ 材料,超声至吸附平衡后,在外加磁场作用下分离吸附剂并进行洗脱,应用 HPLC 对洗脱液进行分析检测,计算污染物回收率。仪器色谱条件为:检测波长:220 nm;流动相(体积百分比):乙腈:水=80:20;流速:1.0 mL/min;进样量:20.0 μL ;柱温:30 $^{\circ}C$ 。

2 结果与分析

2.1 形貌分析

材料的电镜图如图 1 所示,其中 A、B、C 分别为 $CoFe_2O_4$ 、CSC 及 CB1 材料的 TEM 图,D、E、F 为相应的 SEM 图。图 1(B)结果显示,甘蔗皮在热解后形成多孔结构,其致孔原理为: $NaHCO_3$ 在高温下会分解为 Na_2CO_3 、 H_2O 和 CO_2 , H_2O 和 CO_2 能起到物理活化活性炭的作用,碳酸钠可以和生物质炭继续反应生产 CO。图 1(C)中,由于 $CoFe_2O_4$ 的复合,CB1 材料的介孔较 CSC 有所减少。此外,SEM 图(图 1(E)、(F))均可明显观察到两种材料表面分布着较为均匀的孔隙。

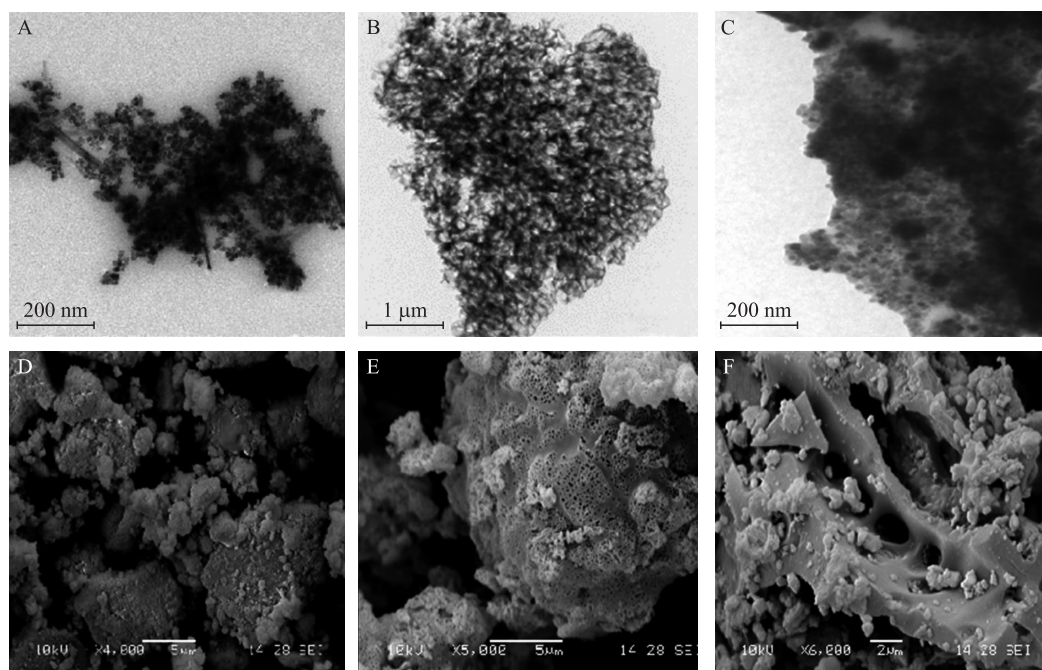


图1 CoFe₂O₄(A)、CSC(B)和CB1(C)的TEM图;CoFe₂O₄(D)、CSC(E)CB1(F)的SEM图

Fig. 1 TEM images of CoFe₂O₄(A),CSC(B)and CB1(C);SEM images of CoFe₂O₄(D),CSC(E),CB1(F)

2.2 XRD 分析

图2(A)为材料CSC、CoFe₂O₄及CB1的XRD.结果表明,CSC在 2θ 为 26.475° 处出现的衍射峰可归结为无机碳材料的(002)晶面. CoFe₂O₄在 2θ 为 30.084° 、 35.437° 、 43.058° 、 56.973° 和 62.585° 处的衍射峰分别对应于(220)、(311)、(400)、(531)和(511)晶面(JCPDS卡22-1086).而CB1复合材料中同时显示了CoFe₂O₄及CSC的特征峰,表明复合材料的成功合成.

2.3 FT-IR 分析

材料的FT-IR图如图2(B)所示.在材料CB1中, 585 cm^{-1} 的吸收峰缘于Fe—O的伸缩振动, $1\,580\sim 1\,621\text{ cm}^{-1}$ 处的特征峰为C=O伸缩振动吸收峰.此外,波数为 $1\,633\text{ cm}^{-1}$ 和 $3\,446\text{ cm}^{-1}$ 的吸收峰分别归因于O—H的弯曲与伸缩振动.结合红外分析和污染物的结构,材料表面碳材料可与目标物中的双键结构形成 $\pi-\pi$ 相互作用;材料表面的含氢官能团也能与目标物中电负性较强的氮、氧、氟等形成氢键^[11-15].

2.4 热稳定性分析

材料在N₂气氛的TG图如图2(C)所示. CoFe₂O₄材料在 $30\sim 1\,200^\circ\text{C}$ 之间少量的质量损失可归因于材料表面的水分挥发. CSC的质量变化主要分为两个阶段,其中, $30\sim 400^\circ\text{C}$ 之间的质量损失归因于物理吸附水的消耗^[11];在 $400\sim 900^\circ\text{C}$ 范围内较大的质量损失是由于生物炭材料部分碳元素转化为CO₂;温度超过 900°C 时,其结构趋于稳定. CB1的TG曲线与CSC类似,但由于复合材料中CSC的质量分数相对较低,其质量损失相对较低.所以,CB1在 400°C 下具有良好的热稳定性.

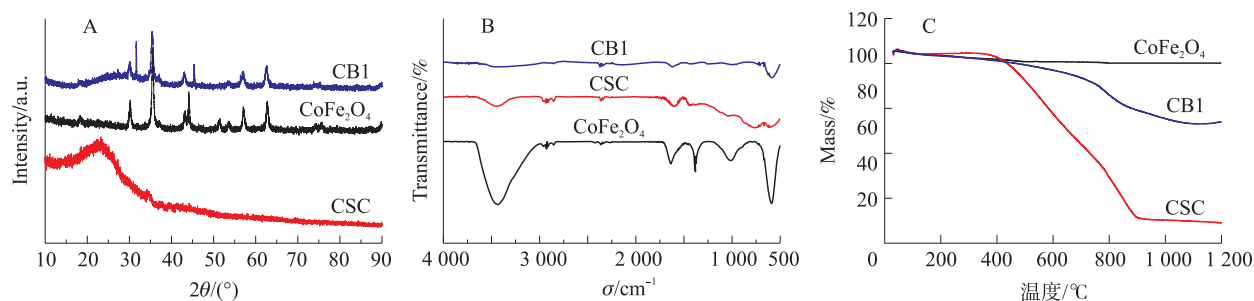


图2 CoFe₂O₄、CSC和CB1的XRD图(A)、红外光谱图(B)及热重曲线(C)

Fig. 2 XRD patterns(A),infrared spectra(B)and thermogravimetric curves(C)of CoFe₂O₄,CSC and CB1

2.5 BET 分析

材料的 BET 结果如图 3 所示. 其中,图 3(A)为 CoFe_2O_4 和 CB1 的 N_2 吸脱附曲线图,(B)为对应的孔径分布图. 图 3(A)中, CoFe_2O_4 和 CB1 均为带有 H3 滞后环的 II 型等温线,为典型的介孔材料^[16]. 材料 CB1 的比表面积明显增大,平均孔径在 30 nm 左右. 基于 Barrett-Joyner-Halenda(BJH)方法所计算的材料理化参数见表 1,其中 S_{BET} 、 V_{pore} 及 R_{pore} 分别为比表面积、孔体积与孔直径.

表 1 BET 实验理化参数

Table 1 Physico-chemical parameters derived from BET experiments

材料	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2/\text{g})$	$V_{\text{pore}}/(\text{cm}^3/\text{g})$	$R_{\text{pore}}/\text{nm}$
CoFe_2O_4	15.762 8	0.150 4	29.17
$\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{CSC}$	49.611 4	0.104 3	32.4

2.6 磁性分析

磁性是磁固相萃取所使用材料的重要特征,在实际应用中,足够的磁性可确保材料快速从体系介质中分离. 图 3(C)表明 CoFe_2O_4 和 CB1 材料均存在磁滞回线,即所制备复合材料均具有一定的铁磁性^[10]. 与 CoFe_2O_4 相比,CB1 的磁性强度有所下降,归因于材料中 CoFe_2O_4 质量分数的下降.

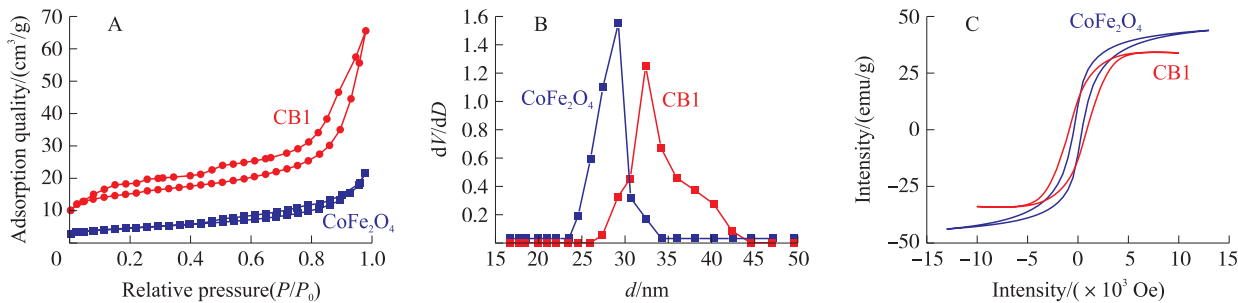


图 3 CoFe_2O_4 和 CB1 的 N_2 吸脱附曲线(A),孔径分布(B)和磁化曲线(C)

Fig. 3 N_2 adsorption and desorption curves(A),pore size distribution(B)and magnetization curves(C) of CoFe_2O_4 and CB1

2.7 MSPE 条件的优化

2.7.1 材料的最佳选择

取浓度均为 0.02 mg/L 的 100.0 mL Fenp、L-CHT、DMT 和 BFT 混标溶液各 3 份,分别加入 40 mg CB0.5、CB1 及 CB2 复合材料进行磁固相萃取实验,并用 2 mL 乙腈洗脱,测定目标污染物的回收率,结果如图 4 所示.

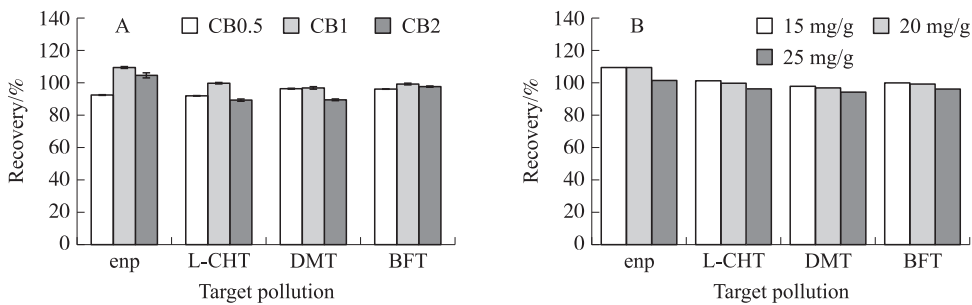


图 4 3 种材料对 4 种菊酯类农药的回收率(A)以及 CB1 对 4 种不同浓度菊酯类农药的回收率(B)

Fig. 4 Recoveries of four pyrethroid pesticides with three composites(A),and the recovery of CB1 to four different concentrations of pyrethroid pesticides(B)

图 4(A)表明 CB1 复合材料对 4 种拟除虫菊酯均具有最高的回收率,分别为 100.44%、99.74%、96.82%及 99.22%. 而 CB2 及 CB0.5 材料较 CB1 均有所降低. 图 4(B)为 CB1 对浓度分别为 15、20 和 25 mg/L 的 4 种菊酯类农药的回收率,表明随着浓度的升高,回收率略有下降,但仍保持在 90%以上.

2.7.2 条件实验

图 5(A)显示随着材料投加量的增加,目标分析物的回收率亦有所增加. 当 CB1 投加量达到 40 mg 时,回收效果最好. 继续增加复合材料用量,其回收率有所下降,可能是由于材料的聚集导致吸附位点的降低^[17]. 因此,复合材料投加量的最佳实验条件为 40 mg.

图 5(B) 显示 4 种目标污染物的回收率均在中性体系中达到最佳. 这主要是因为分子结构中均含有酰氧基官能团,可在酸性或碱性条件下发生水解,导致其表面带有电荷. 此外,体系中的 OH⁻亦会与目标物在 CB1 碳化材料上发生竞争性吸附^[13].

磁固相萃取速率的快慢是决定该方法能否在实际分析检测中应用的重要参数. 图 5(C) 表明,当吸附时间达到 10 min 时,Fenp、L-CHT、DMT 及 BFT 4 种杀虫剂在 CB1 材料表面均已达到吸附-解吸平衡.

吸附目标污染物的复合材料能否被成功洗脱及材料的稳定性对磁固相萃取技术尤为重要. 图 5(D) 表明,4 种洗脱剂中,使用乙腈时 Fenp、L-CHT、DMT 和 BFT 的回收率分别达到 100.44%、99.74%、96.82% 及 99.22%. 图 5(E) 表明,富集因子,即富集倍数为 50 时,回收率最高. 图 5(F) 表明 CB1 经 6 次循环使用后,样品回收率仍能分别达到 95.37%、89.61%、91.74% 及 90.11%,表明 CB1 具有良好的重复使用性和结构稳定性.

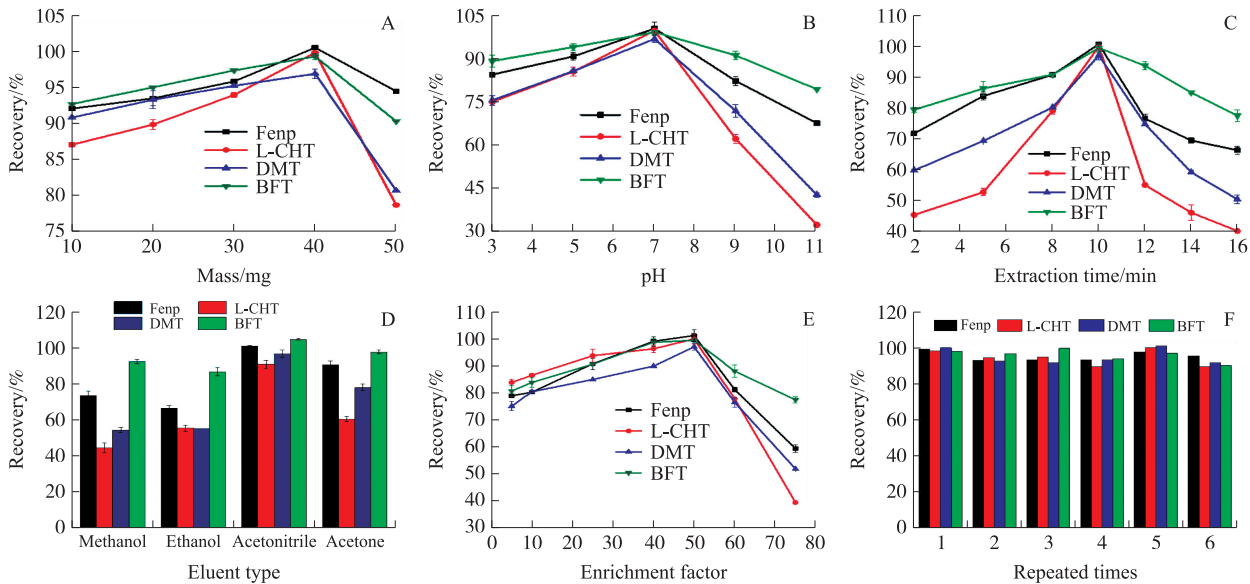


图 5 投加量(A)、pH(B)、吸附时间(C)、洗脱剂种类(D)和富集因子(E)对 4 种拟除虫菊酯农药的影响以及可重复利用性(F)
Fig. 5 The effect of dosage(A), pH(B), adsorption time(C), eluent type(D), and enrichment factor(E) on four pyrethroid pesticides and their reusability(F)

2.8 环境水样检测

分别取长江水、玄武湖水和自来水,应用经方法验证和条件优化后的 MSPE 方法对实际水样进行检测,结果如表 2 所示.

表 2 数据显示,所采集的 3 种实际水样中均未检出目标污染物. 分别在实际样品中进行加标分析,加标浓度分别为 2 μg/L、4 μg/L,此时 Fenp、L-CHT、DMT 和 BFT 的回收率在 88.69~99.96%之间,相对标准偏差(RSD)为 0.89%~3.64%,表明所建立的 MSPE 方法具有良好的准确性、稳定性和可靠性.

表 2 环境水样中 4 种拟除虫菊酯类杀虫剂的检测结果

Table 2 Analytical results of 4 insecticides in water samples

实际水样	加标量/ (μg/L)	检测值/(μg/L)				回收率(RSD)/%			
		Fenp	L-CHT	DMT	BFT	Fenp	L-CHT	DMT	BFT
长江水	0	Nd	Nd	Nd	Nd				
	2	1.9	1.9	1.8	2.0	95.47(1.68)	95.51(1.15)	90.31(1.33)	99.96(0.89)
	4	3.8	3.6	3.6	3.9	95.23(2.40)	91.00(2.08)	89.88(2.48)	99.34(2.14)
玄武湖水	0	Nd	Nd	Nd	Nd				
	2	1.9	2.0	1.8	2.0	94.82(0.92)	98.83(1.83)	89.71(2.46)	99.63(3.64)
	4	3.6	3.9	3.8	3.9	88.93(1.39)	97.00(1.70)	95.79(1.84)	97.33(2.43)
自来水	0	Nd	Nd	Nd	Nd				
	2	1.9	2.0	1.8	2.0	95.73(1.49)	99.91(1.29)	92.41(2.68)	98.14(3.03)
	4	3.6	3.9	3.8	3.9	88.69(2.84)	97.59(2.68)	95.09(1.94)	97.66(3.56)

注:Nd 表示未检测到.

3 结论

本文通过热解法制备了 $\text{CoFe}_2\text{O}_4 @ \text{CSC}$ 复合材料,并将其应用于水体中 4 种拟除虫菊酯类杀虫剂 (Fenp、L-CHT、DMT、BFT) 的磁固相萃取,系统研究了材料投加量、吸附时间、洗脱溶剂、体系 pH 及富集因子对萃取效果的影响,并将优化后的实验方法应用于环境水样的实际检测. 所得结论如下:

(1) 所制备的 $\text{CoFe}_2\text{O}_4 @ \text{CSC}$ 复合材料具有明显的介孔结构,其孔径约为 30 nm. 当 CoFe_2O_4 与 CSC 的质量比为 1:1 时,其萃取效果最佳;

(2) 磁固相萃取的最佳条件为材料使用量 40.0 mg、体系 pH 为 7.00、平衡吸附时间 10 min、选用乙腈为洗脱剂,此时目标分析物回收率可达到 100.44%、99.74%、96.82% 及 99.22%;此外,CB1 材料具有良好的稳定性,经 6 次循环使用,其磁固相萃取效果无明显下降;

(3) 环境水样的实际检测结果表明所建立方法具有良好的准确度与可靠性.

[参考文献] (References)

- [1] HELOU K, HARMOUCH K M, KARAKE S, et al. A review of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in Lebanon: environmental and human contaminants[J]. *Chemosphere*, 2019, 231: 357–368.
- [2] HOANG A Q, TU M B, TAKAHASHI S, et al. Snakes as bimonitors of environmental pollution: a review on organic contaminants[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 770: 144672.
- [3] QU H Q, MA Y R, GOU Z L, et al. $\text{Ni}_2\text{P}/\text{C}$ nanosheets derived from oriented growth Ni-MOF on nickel foam for enhanced electrocatalytic hydrogen evolution[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2020, 572: 83–90.
- [4] YUE L G, WANG X, SUN T T, et al. Ni-MOF coating MoS_2 structures by hydrothermal intercalation as high-performance electrodes for asymmetric supercapacitors[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 375: 121959.
- [5] KIM N S, OH M J, KIM K, et al. 3D graphene-like zeolite-templated carbon with hierarchical structures as a high-performance adsorbent for volatile organic compounds[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 409: 128076.
- [6] CHANG Q, DU K, CHEN L Q, et al. A fluorescent channel-type Eu(III)-organic framework for selective detection of Fe^{3+} ion and protective effect against Parkinson disease by increasing mitochondrial complex activity[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2021, 420: 127439.
- [7] HE Y Z, LUO S, HU X L, et al. $\text{NH}_2\text{-MIL-125}(\text{Ti})$ encapsulated with in situ-formed carbon nanodots with up-conversion effect for improving photocatalytic NO removal and H_2 evolution[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 6: 127643.
- [8] YANG J H, MA K X, LI N, et al. Synthesis of novel magnetic CoFe_2O_4 -embedded MIL-101 with tetramethylammonium hydroxide for extraction of toxic flame retardants in environmental water samples[J]. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 2020, 100(13): 1506–1523.
- [9] VAKILI R, XU S J, AL-JANABI N, et al. Microwave-assisted synthesis of zirconium-based metal organic frameworks (MOFs): Optimization and gas adsorption[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2018, 260: 45–53.
- [10] ZHOU X J, WANG Y Y, WANG Z, et al. Adsorption performances and electrochemical properties of methyl blue onto CoFe_2O_4 nanoparticles[J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2021, 21(4): 2203–2211.
- [11] WANG R, HUANG B J, QU Z T, et al. Research on the kinetic properties of the cation disordered rock-salt Li-excess $\text{Li}_{1.25}\text{Nb}_{0.25}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ material[J]. *Solid State Ionics*, 2019, 339: 114999.
- [12] ZHAO R K, DENG S, WANG S P, et al. Thermodynamic research of adsorbent materials on energy efficiency of vacuum-pressure swing adsorption cycle for CO_2 capture[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2018, 128: 818–829.
- [13] CHEN D Z, WANG S J, ZHANG Z M, et al. Molten NaCl-induced MOF-derived carbon-polyhedron decorated carbon-nanosheet with high defects and high N-doping for boosting the removal of carbamazepine from water[J]. *Environmental Science: Nano*, 2020, 7(4): 1205–1213.
- [14] SAVIO L, BHAVITHA K B, BRACCO G, et al. Correlating hydrophobicity to surface chemistry of microstructured aluminium surfaces[J]. *Applied Surface Science*, 2021, 542: 148574.
- [15] SOMPORNPAILIN D, RATANATAWANATE C, SATTAYANON C, et al. Selective adsorption mechanisms of pharmaceuticals on benzene-1,4-dicarboxylic acid-based MOFs: effects of a flexible framework, adsorptive interactions and the DFT study[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 720: 137449.
- [16] ABBAS M. Modeling of adsorption isotherms of heavy metals onto Apricot stone activated carbon: two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters[J]. *Materials Today: Proceedings*, 2020, 43: 3359–3364.
- [17] LI J H, LI B B, GAO Z, et al. Adsorption behavior, including the thermodynamic characteristics of wet shales under different temperatures and pressures[J]. *Chemical Engineering Science*, 2021, 230: 116228.

[责任编辑: 严海琳]