

## 钴镍笼状双金属氢氧化物/多壁碳纳米管复合材料 对环境水样中农药的高效富集

王雪梅\*, 杨 静, 赵佳丽, 周 政, 杜新贞, 卢小泉

(西北师范大学化学化工学院, 甘肃省生物电化学与环境分析重点实验室, 甘肃 兰州 730070)

**摘要:**建立高效、灵敏的农药分离、富集和检测方法具有重要意义。该实验采用一步法合成了钴基沸石咪唑骨架/多壁碳纳米管(ZIF-67/MWCNTs)复合物,并以该复合物为模板通过溶剂热法合成了钴镍笼状双金属氢氧化物/多壁碳纳米管(CoNi-LDH/MWCNTs)复合材料,将CoNi-LDH/MWCNTs用作固相微萃取(SPME)的纤维涂层富集环境水样中的6种农药,结合高效液相色谱(HPLC)测定了环境水样中的6种农药。通过扫描电镜、能谱分析、红外光谱、粉末X射线衍射和 $N_2$ 吸附/脱附对所制备的各种材料进行了表征。利用正交设计试验优化SPME的萃取条件,包括萃取温度、萃取时间、搅拌速率、解吸时间和盐浓度。在最优化的条件下,该方法具有较宽的线性范围(百菌清为0.015~200  $\mu\text{g/L}$ ,戊唑醇为0.140~200  $\mu\text{g/L}$ ,毒死蜱为0.250~200  $\mu\text{g/L}$ ,仲丁灵为0.077~200  $\mu\text{g/L}$ ,溴氰菊酯为1.445~200  $\mu\text{g/L}$ ,哒螨灵为0.964~200  $\mu\text{g/L}$ )、较低的检出限(0.004~0.434  $\mu\text{g/L}$ )和良好的重复性。单个纤维和不同批次纤维间的相对标准偏差(RSD)分别为0.5%~5.7%和0.5%~4.8%。在10.0  $\mu\text{g/L}$ 和50.0  $\mu\text{g/L}$  2个水平下的加标回收率为83.9%~108.2%, RSD < 5.3%。此外,与其他涂层纤维相比,CoNi-LDH/MWCNTs涂层对农药具有更高效的富集能力,这归因于它的高比表面积以及CoNi-LDH/MWCNTs涂层与目标分析物之间存在的 $\pi$ - $\pi$ 堆积作用、疏水作用、阳离子- $\pi$ 相互作用和氢键作用。该方法可以实现环境水样中农药残留的高选择性、高灵敏度及高准确性的分析测定。

**关键词:**钴镍双金属氢氧化物;多壁碳纳米管;固相微萃取;高效液相色谱;农药

中图分类号:O658

文献标识码:A

文章编号:1000-8713(2022)10-0910-11

## Efficient enrichment of pesticides from environmental water samples by cobalt-nickel double metal hydroxide nanocage/multiwalled carbon nanotube composites

WANG Xuemei\*, YANG Jing, ZHAO Jiali, ZHOU Zheng, DU Xinzheng, LU Xiaquan

(Key Laboratory of Bioelectrochemistry and Environmental Analysis of Gansu Province,

College of Chemistry and Chemical Engineering, Northwest Normal University, Lanzhou 730070, China)

**Abstract:** Pesticides are widely used in agriculture to increase grain yields and prevent crop diseases and insect pests. However, pesticides pose a serious threat to ecosystems and human health owing to their high toxicity and persistence. Therefore, it is imperative to establish an efficient and sensitive detection method for pesticides in water samples. Rapid and accurate detection of trace pesticides in environmental water samples has been a challenge because of complex matrix effects and trace concentrations. Appropriate sample pretreatment is a critical step for the effective extraction of analytes and removal of interferences, and the development and design of novel and stable nanomaterial adsorbents is key to continuous innovation in sample pretreatment technology. In recent years, carboxylated multiwalled carbon nanotubes

收稿日期:2022-03-08

\* 通讯联系人.Tel:(0931)7973035, E-mail:wxm98@163.com.

基金项目:国家自然科学基金(21777129);甘肃省国家自然科学基金(20JR10RA081).

**Foundation item:** National Natural Science Foundation of China (No. 21777129); National Natural Science Foundation of Gansu Province, China (No. 20JR10RA081).

(MWCNTs-COOH) and layered double hydroxide (LDHs) have been widely used as new adsorbent materials for various pretreatment technologies because of their large specific surface area, good stability, and easy functionalization. Based on this background, MWCNTs-COOH and LDHs were combined to obtain a new efficient composite adsorbent, so that the synergistic effect of the individual components could be exploited in entirety. In this study, a zeolitic metal organic framework ZIF-67/multiwalled carbon nanotube (ZIF-67/MWCNTs) composite was prepared by a simple one-step method, and a cobalt-nickel double metal hydroxide/multiwalled carbon nanotube (CoNi-LDH/MWCNTs) hybrid material with a three-dimensional cage-like structure was synthesized by a solvothermal method using ZIF-67/MWCNTs as templates. The cage-like structure of the CoNi-LDH/MWCNTs composite, which is different from the traditional layered bimetallic hydroxide, could accelerate mass transfer. Given the excellent properties of the CoNi-LDH/MWCNTs composite, it was used as a solid-phase microextraction (SPME) coating for the efficient enrichment of six pesticides (chlorothalonil, tebuconazole, chlorpyrifos, butralin, deltamethrin, and pyridaben) and combined with high performance liquid chromatography-ultraviolet (HPLC-UV) detection for the determination of the six pesticides in real water samples. The prepared materials were characterized by scanning electron microscopy, electron dispersion spectroscopy, infrared spectroscopy, X-ray powder diffraction, and  $N_2$  adsorption/desorption. The results confirmed that the CoNi-LDH/MWCNTs composite was successfully synthesized, and that its surface area and pore volume were  $281.4 \text{ m}^2/\text{g}$  and  $0.49 \text{ cm}^3/\text{g}$ , respectively. An orthogonal array design was used to optimize the extraction conditions of SPME, including the extraction time, extraction temperature, stirring rate, salt effect, and desorption time. The optimal extraction conditions were as follows: extraction temperature,  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ ; extraction time, 30 min; stirring rate, 500 r/min; desorption time, 6 min; and salt (NaCl) mass concentration, 150 mg/L.

Under optimal conditions, the method had a wide linear range (chlorothalonil: 0.015–200  $\mu\text{g}/\text{L}$ , tebuconazole: 0.140–200  $\mu\text{g}/\text{L}$ , chlorpyrifos: 0.250–200  $\mu\text{g}/\text{L}$ , butralin: 0.077–200  $\mu\text{g}/\text{L}$ , deltamethrin: 1.445–200  $\mu\text{g}/\text{L}$ , pyridaben: 0.964–200  $\mu\text{g}/\text{L}$ ), low detection limit (0.004–0.434  $\mu\text{g}/\text{L}$ ), and good reproducibility. The relative standard deviations (RSDs) of single fiber and fiber-to-fiber were in the range of 0.5% to 5.7% and 0.5% to 4.8%, respectively. The spiked recoveries at two levels of 10.0  $\mu\text{g}/\text{L}$  and 50.0  $\mu\text{g}/\text{L}$  were in the range of 83.9%–108.2%, with RSDs less than 5.3%. Compared with other coated fibers (MWCNTs-COOH, ZIF-67, ZIF-67/MWCNTs, and silicone sealant), the CoNi-LDH/MWCNTs-coated fibers showed a better enrichment effect for pesticides, which was attributed to their high specific surface area and  $\pi$ - $\pi$  interactions, hydrophobic interactions, cation- $\pi$  interactions, and hydrogen bonding interactions between the CoNi-LDH/MWCNTs coating and the target analytes, which can enhance their ability to extract pesticides. The stability test on the SPME fibers revealed that after 128 cycles, the extraction efficiency of the CoNi-LDH/MWCNTs-coated fibers for the six pesticides decreased only slightly ( $< 10\%$ ), implying that the coated fibers had good stability and reusability. Therefore, this method can be used to detect pesticide residues in environmental

引用本文:王雪梅,杨静,赵佳丽,周政,杜新贞,卢小泉. 钴镍笼状双金属氢氧化物/多壁碳纳米管复合材料对环境水样中农药的高效富集. 色谱,2022,40(10):910–920.

WANG Xuemei, YANG Jing, ZHAO Jiali, ZHOU Zheng, DU Xinzhen, LU Xiaoquan. Efficient enrichment of pesticides from environmental water samples by cobalt-nickel double metal hydroxide nanocage/multiwalled carbon nanotube composites. Chinese Journal of Chromatography, 2022, 40(10): 910–920.

water samples with high selectivity, sensitivity, and accuracy.

**Key words:** cobalt-nickel layered double hydroxide (CoNi-LDH); multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs); solid-phase microextraction (SPME); high performance liquid chromatography (HPLC); pesticides

为了提高粮食产量和防止作物虫害,农药被广泛地应用于农业中,而农药的过度和不当使用是造成水污染的一个主要来源。据统计,使用的农药只有 1% 进入了目标生物体内,而其余的通过大气干、湿沉降等作用直接或间接地进入土壤、水体和大气中<sup>[1]</sup>。由于农药具有高毒性和持久性,对生态系统和人类健康构成了严重威胁。有文献报道,水体中的农药易于在生物体中积累,通过食物链增加人类中毒和疾病的风险,并可能导致如癌症、不孕、畸形以及由此引起的染色体变化、DNA 突变等危害<sup>[2-4]</sup>。因此,开发一种简便、安全、快速和灵敏的分析方法吸附和去除水环境中的农药具有重要的意义。

目前,已经报道了许多分析方法检测环境水体中的农药,主要包括气相色谱法(GC)、气相色谱-质谱法(GC-MS)、离子迁移谱法(IMS)、高效液相色谱法(HPLC)等<sup>[5-10]</sup>。由于环境水样基质复杂、成分多样以及农药的痕量水平,仪器无法直接检测到水中超痕量的农药<sup>[11]</sup>。因此在进行仪器分析之前,样品的富集、浓缩和预处理是必要过程。最常用的预富集方法主要有固相萃取(SPE)、固相微萃取(SPME)、分散液-液微萃取(DLLME)、磁性固相萃取(MSPE)等<sup>[12-15]</sup>。SPME 由于具有无溶剂、分离速度快、操作简单和萃取效率高等特点,已被广泛应用于生物、环境、制药和现场分析等领域<sup>[16,17]</sup>。研究表明,纤维涂层的结构和性能对萃取效率和选择性有着至关重要的影响<sup>[18]</sup>。然而,商用 SPME 纤维成本高、寿命短、选择性较差,为了克服这些缺点,越来越多的研究工作集中在 SPME 纤维涂层材料的开发上。

层状双金属氢氧化物(LDHs)是一类由带正电荷的片层结构的水镁石和其层间填充带负电荷的阴离子所构成的无机纳米材料<sup>[19]</sup>。由于具有层状结构、高孔隙率和高比表面积等优点,LDHs 作为吸附剂具有广阔的应用前景。然而,这类无机吸附剂对疏水性的有机污染物展现出较弱的吸附能力。为了解决该问题,将 LDHs 与有机纳米材料杂化形成有机-无机复合型吸附剂来提高其对有机污染物的吸

附性<sup>[20]</sup>。羧基修饰的多壁碳纳米管(MWCNTs-COOH)因具有较大的比表面积、良好的化学稳定性以及强疏水性而成为一种优异的杂化材料<sup>[21]</sup>。此外,MWCNTs-COOH 表面和边缘上含有的大量含氧官能团不仅有助于 MWCNTs 在水中分散,还提供了与有机污染物形成氢键和静电作用的可能。因此,将 MWCNTs-COOH 和 LDHs 制备成复合材料,充分发挥二者协同作用,有望得到一种高效的新型吸附材料。

本研究首先在室温下通过一步法合成了钴基沸石咪唑骨架/多壁碳纳米管(ZIF-67/MWCNTs)复合物,并以该复合物为模板通过溶剂热法合成了钴镍笼状双金属氢氧化物/多壁碳纳米管(CoNi-LDH/MWCNTs)复合材料,将 MWCNTs 表面生长的 ZIF-67 作为钴源和模板制备出具有三维笼状结构的 CoNi-LDH,有效地防止了 LDHs 在 MWCNTs 上的聚集和堆积,从而增强了 LDHs 的富集效率和吸附能力。最后以不锈钢丝为基底制得 CoNi-LDH/MWCNTs 涂层的 SPME 纤维,并结合 HPLC-UV 测定环境水样中的 6 种农药(见图 1)。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

Agilent 1260 高效液相色谱(美国安捷伦科技有限公司); Ultra Plus 热场发射扫描电镜(德国 Zeiss 公司); FTS-3000 傅里叶变换红外光谱仪(美国 DIGIL-B 公司); D/max-2400 粉末 X 射线衍射仪(日本理学公司); AS1Win 比表面积分析仪(美国康塔仪器公司); B11-2 恒温磁力搅拌器(上海司乐仪器有限公司); TP-214 电子分析天平(丹佛仪器(北京)有限公司); KQ3200E 超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司); DZF-6020 真空干燥箱(上海一恒科学仪器有限公司); WHF-0.5 聚四氟乙烯高压反应釜(北京反应釜有限公司)。

功能化多壁碳纳米管 MWCNTs-COOH(纯度>98%,长度<10 μm,直径 30~50 nm,中国科学院成都有机化学有限公司);六水合硝酸钴和六水合硝酸镍(分析纯,国药集团化学试剂有限公司); 2-甲

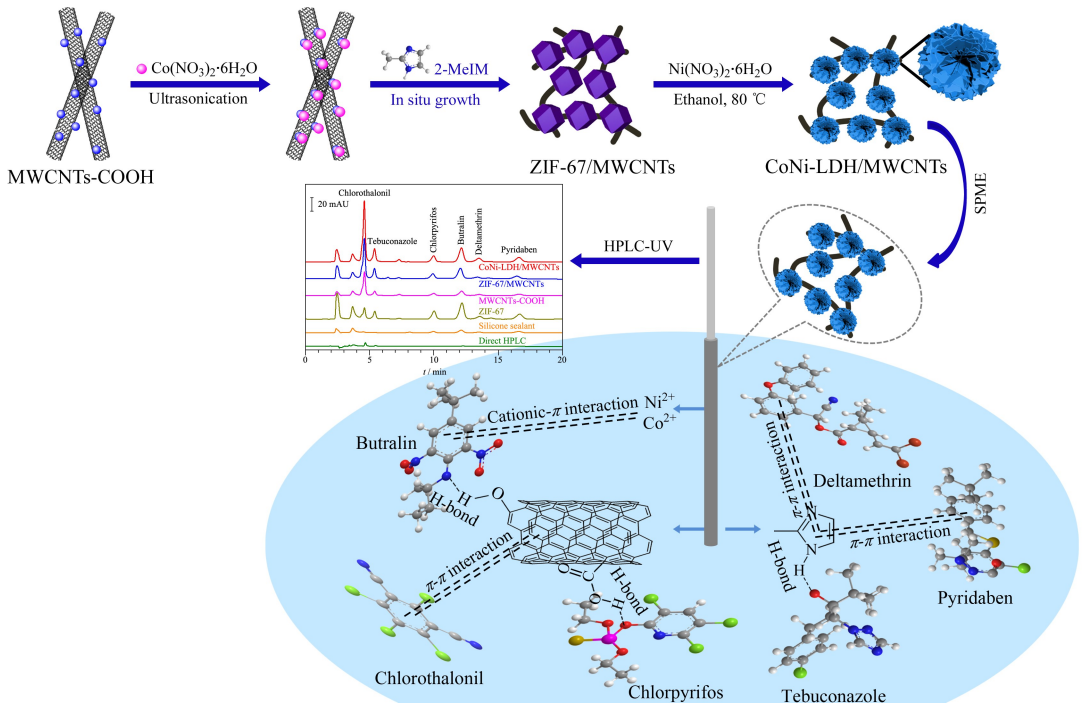


图 1 CoNi-LDH/MWCNTs 涂层的 SPME 纤维的制备及其从环境水样中吸附农药的机理

Fig. 1 Preparation of SPME fibers coated with cobalt-nickel double metal hydroxide/multiwalled carbon nanotube (CoNi-LDH/MWCNTs) and the adsorption mechanism of pesticides from environmental water samples

基咪唑(分析纯,阿拉丁试剂有限公司);氯化钠(分析纯,天津市凯通化学试剂有限公司);甲苯(分析纯,成都市科隆化学品有限公司);甲醇和乙醇(分析纯,利安隆博华(天津)医药化学有限公司);甲醇和乙腈(色谱纯,赛默飞世尔(上海)有限公司);硅酮密封胶(安徽神舟飞船胶业有限公司);硝酸(分析纯,昆山金城试剂有限公司);盐酸(分析纯,国药集团化学试剂有限公司);不锈钢丝(直径 0.3 mm,

上海高歌工贸有限公司);实验用水均为 Aquapro 净水系统制得的超纯水。

6 种农药标准品购自国家农药质检中心,分别为百菌清(chlorothalonil,纯度 99.8%)、戊唑醇(tebuconazole,纯度 99.8%)、毒死蜱(chlorpyrifos,纯度 99.5%)、仲丁灵(butralin,纯度 99.8%)、溴氰菊酯(deltamethrin,纯度 99.8%)、吡螨灵(pyridaben,纯度 99.0%),它们的基本信息及化学结构及见表 1。

表 1 6 种农药的基本信息及化学结构

Table 1 Basic information and chemical structures of the six pesticides

Classification	Chemical	CAS No.	$M_r$	Structure
Fungicides	chlorothalonil (百菌清)	1897-45-6	265.9	
Fungicides	tebuconazole (戊唑醇)	107534-96-3	307.8	
Acaricide	chlorpyrifos (毒死蜱)	2921-88-2	350.6	



表 1 (续)  
Table 1 (Continued)

Classification	Chemical	CAS No.	$M_r$	Structure
Herbicide	butralin (仲丁灵)	33629-47-9	295.3	
Insecticide	deltamethrin (溴氰菊酯)	52918-63-5	505.2	
Acaricide	pyridaben (哒螨灵)	96489-71-3	364.9	

## 1.2 标准溶液的配制

混合标准储备液:分别准确称取 6 种标准物质各 1 mg,用甲醇配制成 10 mg/L 的混合标准储备液;标准工作液:用超纯水将混合标准储备液稀释成不同浓度的标准工作液并于 4 °C 下避光保存。

## 1.3 实际样品处理

3 种实际水样分别采自民勤河(甘肃省白银市)上游、下游以及东大沟(甘肃省白银市)。水样在使用前均用真空抽滤去除不溶性杂质,之后用 0.45 μm 滤膜过滤,并在 4 °C 下储存在棕色玻璃瓶中。

## 1.4 CoNi-LDH/MWCNTs 纤维涂层的制备

### 1.4.1 ZIF-67/MWCNTs 复合材料的制备

ZIF-67/MWCNTs 根据文献<sup>[22]</sup>报道的方法并加以改进制备得到。首先,称取 50 mg 的 MWCNTs-COOH 超声分散于 25 mL 甲醇中,再加入 0.722 g (2.48 mmol)的 Co(NO<sub>3</sub>)·6H<sub>2</sub>O 超声 1 h 后形成溶液 A;将 1.629 g (19.84 mmol)的 2-甲基咪唑溶解于 25 mL 甲醇中形成溶液 B;然后将溶液 B 迅速倒入溶液 A 中并在室温下搅拌 6 h。最后,将得到的黑色产物(ZIF-67/MWCNTs)用甲醇洗涤 3 次并于 60 °C 下真空干燥过夜。

### 1.4.2 CoNi-LDH/MWCNTs 复合材料的制备

称取 50 mg 的 ZIF-67/MWCNTs 置于 20 mL 无水乙醇中并超声分散 10 min,再将 75 mg 的 Ni(NO<sub>3</sub>)·6H<sub>2</sub>O 溶解于 5 mL 无水乙醇中并迅速倒入前液,磁力搅拌 5 min 后转移至高温反应釜中,80 °C 反应 2 h,反应完成后通过离心收集产物。最后用无水乙醇洗涤 3 次,在 60 °C 下真空干燥过夜。

### 1.4.3 CoNi-LDH/MWCNTs 涂层纤维的制备

本实验采用直径 0.3 mm、长度 5 cm 的不锈钢丝作为 SPME 纤维基体。首先将中性硅密封胶用甲苯(300 mg/mL)在离心管中稀释,再把经过酸处理的不锈钢丝浸在硅胶密封胶稀释液中(深度 2.5 cm),然后立即拔出并插入 CoNi-LDH/MWCNTs 粉末中,缓慢取出得到均匀的涂层,相同的过程重复 3~4 次,可以获得相应厚度的涂层,最后,将获得的纤维浸入到纯硅胶密封胶稀释液中并在其表面形成一层保护膜,随后将制备好的 SPME 纤维在 100 °C 下固化 2 h 并在室温下保存备用。

## 1.5 SPME 过程与液相色谱条件

将制备的 CoNi-LDH/MWCNTs 纤维浸入装有 15 mL 水样或标准溶液(含 150 mg/L NaCl)的萃取瓶中并在 40 °C、500 r/min 的条件下萃取 30 min。待萃取完成后,将纤维取出并置于含有 200 μL 乙腈的解吸管中静态解吸 6 min。最后将 20 μL 解吸液注入 HPLC 中进行分析。为消除可能的萃取残留物对实验结果的干扰,每次在萃取前依次用乙腈和水清洗 CoNi-LDH/MWCNTs 纤维 20 min 和 10 min。

使用反相 C<sub>18</sub> HPLC 色谱柱(150 mm × 4.6 mm, 5 μm, 美国安捷伦科技有限公司)进行定量分析。流动相为甲醇-水(85:15, v/v),流速为 0.6 mL/min,紫外检测波长为 225 nm,进样量为 20 μL,柱温保持在 25 °C。

## 2 结果与讨论

### 2.1 材料的表征

#### 2.1.1 扫描电镜(SEM)

通过 SEM 对材料的形貌结构进行了探究。如

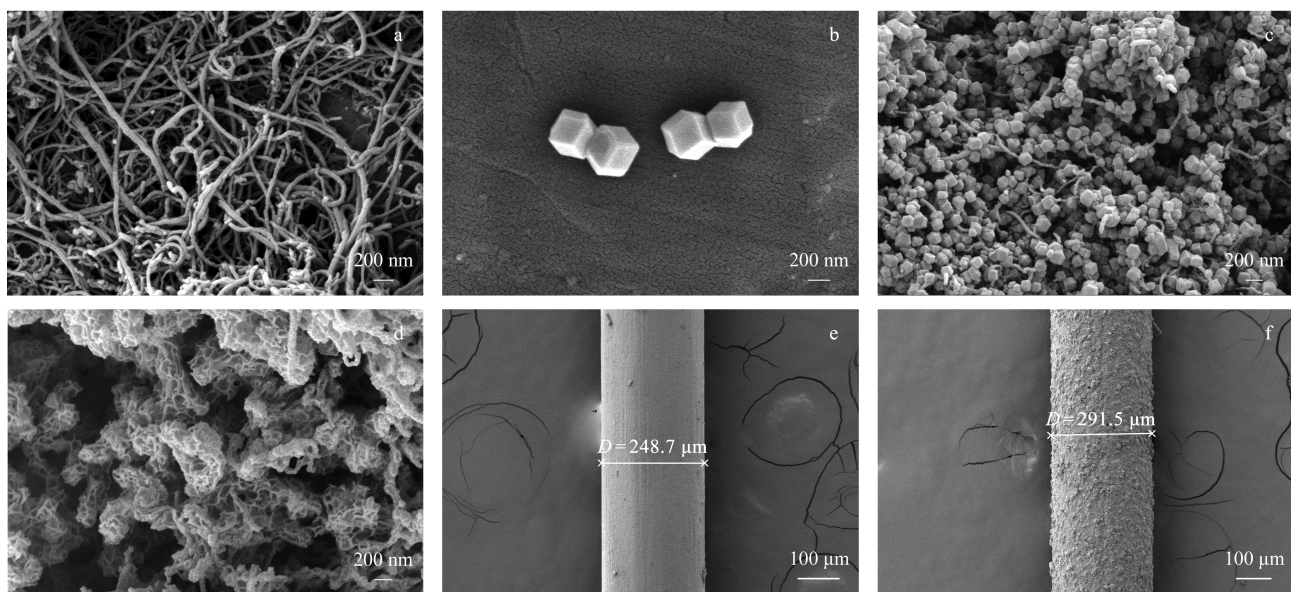


图 2 (a) MWCNTs-COOH、(b) ZIF-67、(c) ZIF-67/MWCNTs、(d) CoNi-LDH/MWCNTs、(e) 经酸处理的不锈钢丝和 (f) CoNi-LDH/MWCNTs 纤维的 SEM 图

Fig. 2 SEM images of (a) MWCNTs-COOH, (b) ZIF-67, (c) ZIF-67/MWCNTs, (d) CoNi-LDH/MWCNTs, (e) acid treated stainless-steel wire, and (f) CoNi-LDH/MWCNTs-coated fiber

图 2a 所示, MWCNTs-COOH 的直径在 30~50 nm 之间且形貌为管状结构。图 2b 和图 2c 分别是 ZIF-67 和 ZIF-67/MWCNTs 的 SEM 图, 结果显示 ZIF-67 具有规则的十二面体结构且 ZIF-67 与 MWCNTs 杂化后, 其形貌并未改变。通过图 2d 可以观察到在 MWCNTs 上的 ZIF-67 被成功地转变成具有三维笼状结构的 CoNi-LDH, 其形成过程可以用柯肯达尔效应和酸性刻蚀来解释。首先, 溶液中的  $\text{Ni}^{2+}$  发生水解反应, 产生的质子进入 ZIF-67 骨架的内部, 破坏  $\text{Co}^{2+}$  和 2-甲基咪唑所形成的配位键并释放出  $\text{Co}^{2+}$ , 由于柯肯达尔效应,  $\text{Co}^{2+}$  由内向外迁移且与  $\text{Ni}^{2+}$  共同在 ZIF-67 的表面形成 CoNi-LDH 纳米片, 最后呈现出三维笼状的结构。图 2e 和 2f 表明 CoNi-LDH/MWCNTs 材料被均匀地涂敷在不锈钢丝上并通过计算得出纤维的涂层厚度约为 21.4  $\mu\text{m}$ 。

### 2.1.2 能谱(EDS)分析

采用 EDS 对 ZIF-67/MWCNTs 和 CoNi-LDH/MWCNTs 进行了分析。通过图 3a 和 3b 可以观察到在图 3b 的 EDS 光谱中出现了新的元素 Ni, 这进一步验证了 SEM 的分析结果, 表明成功地制备了 CoNi-LDH/MWCNTs 复合材料。

### 2.1.3 傅里叶变换红外光谱(FT-IR)

通过 FT-IR 进一步分析了所制备材料的不同官能团的信息及化学结构。如图 4a 所示, ZIF-67

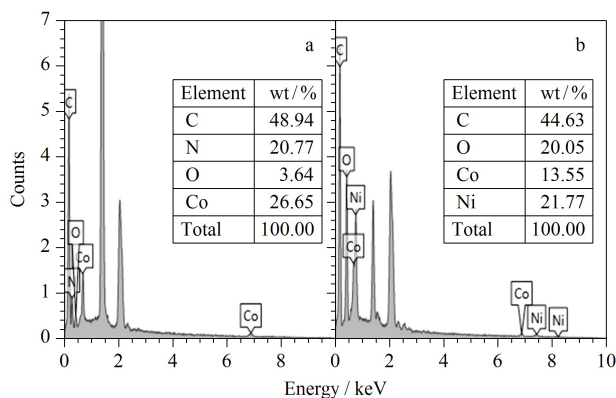


图 3 (a) ZIF-67/MWCNTs 和 (b) CoNi-LDH/MWCNTs 的 EDS 光谱

Fig. 3 Energy dispersive spectra of (a) ZIF-67/MWCNTs and (b) CoNi-LDH/MWCNTs

和 ZIF-67/MWCNTs 的 FT-IR 具有相似的吸收谱带, 这证实了纳米复合材料的成功制备, 其中, 1 421  $\text{cm}^{-1}$  和 425  $\text{cm}^{-1}$  处的峰分别是 C-N 和 Co-N 振动带的特征吸收峰, 1 137  $\text{cm}^{-1}$  和 1 006  $\text{cm}^{-1}$  处的特征峰可归属于 2-甲基咪唑中 C=N 的伸缩振动。在 MWCNTs-COOH 的 FT-IR 谱图中, 2 922、1 732、1 115、1 385  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰分别表示羧基中 O-H、C=O、C-O 的伸缩振动和 O-H 的弯曲振动, 这结果说明了 MWCNTs 已经被功能化。此外, 通过 CoNi-LDH/MWCNTs 的 FT-IR 谱图可以看出, 3 456  $\text{cm}^{-1}$  和 1 635  $\text{cm}^{-1}$  处的特征峰归属于 O-H 的伸缩振动,

500~1 000  $\text{cm}^{-1}$ 处的峰则代表 CoNi-LDH 三维纳米片表面上 M-O-M 振动带的特征吸收峰,而 1 386  $\text{cm}^{-1}$ 和 1 456  $\text{cm}^{-1}$ 处的特征峰则归属于 C=O 的伸缩振动,这也进一步表明 MWCNTs 上的 ZIF-67 被成功地合成为 CoNi-LDH 三维纳米材料。

### 2.1.4 粉末 X 射线衍射 (XRD)

MWCNTs-COOH、ZIF-67、ZIF-67/MWCNTs 和 CoNi-LDH/MWCNTs 的晶相结构通过广角 XRD 进行分析。如图 4b 所示, MWCNTs-COOH 在 26.0° 和 44.2° 处的特征衍射峰归因于典型的石墨 (002) 和 (100) 晶面。ZIF-67 的 XRD 谱图与文献<sup>[23]</sup>的报道一致且这组峰也出现在 ZIF-67/MWCNTs 的 XRD 谱图中, 这表明 MWCNTs 的存在并没有影响 MOF 晶体的形成, ZIF-67 的结构没有发生变化。此外, CoNi-LDH/MWCNTs 的衍射峰 (见图 4c) 与文献<sup>[24]</sup>中 CoNi-LDH 的谱图基本相同, 在 10.7° (003)、22.8° (006) 和 33.9° (009) 处的衍射峰表明其为二维层状结构, 在 58~60° 处的 (110) 和 (113)

晶面反映了该复合材料存在两种金属阳离子。这些数据再次表明 CoNi-LDH/MWCNTs 复合材料已被成功地制备。

### 2.1.5 $\text{N}_2$ 吸附-脱附等温线

本文通过  $\text{N}_2$  吸附-脱附等温线研究 SPME 的纤维涂层 CoNi-LDH/MWCNTs 复合材料的表面积和孔径分布。由图 4d 可以看出, 该复合材料的  $\text{N}_2$  吸附-脱附等温线符合第 IV 类吸附等温线且具有 H3 型滞后环, 这与片状颗粒堆积形成的不均匀缝状孔隙有关。经计算得出 CoNi-LDH/MWCNTs 的 BET 表面积和孔体积分别为 281.4  $\text{m}^2/\text{g}$  和 0.49  $\text{cm}^3/\text{g}$ , 孔径分布曲线 (见图 4d 中的插图) 在 4.6~160.3 nm 范围内呈多峰分布, 中孔较多, 这表明该复合材料的表面上存在孔洞, 堆叠的纳米片 (CoNi-LDH 由片状颗粒堆积形成) 中也存在孔隙。

### 2.2 SPME 条件的优化

影响 SPME 效率的因素众多, 且各因素之间可能存在交互作用, 因此, 有必要合理地运用实验设计

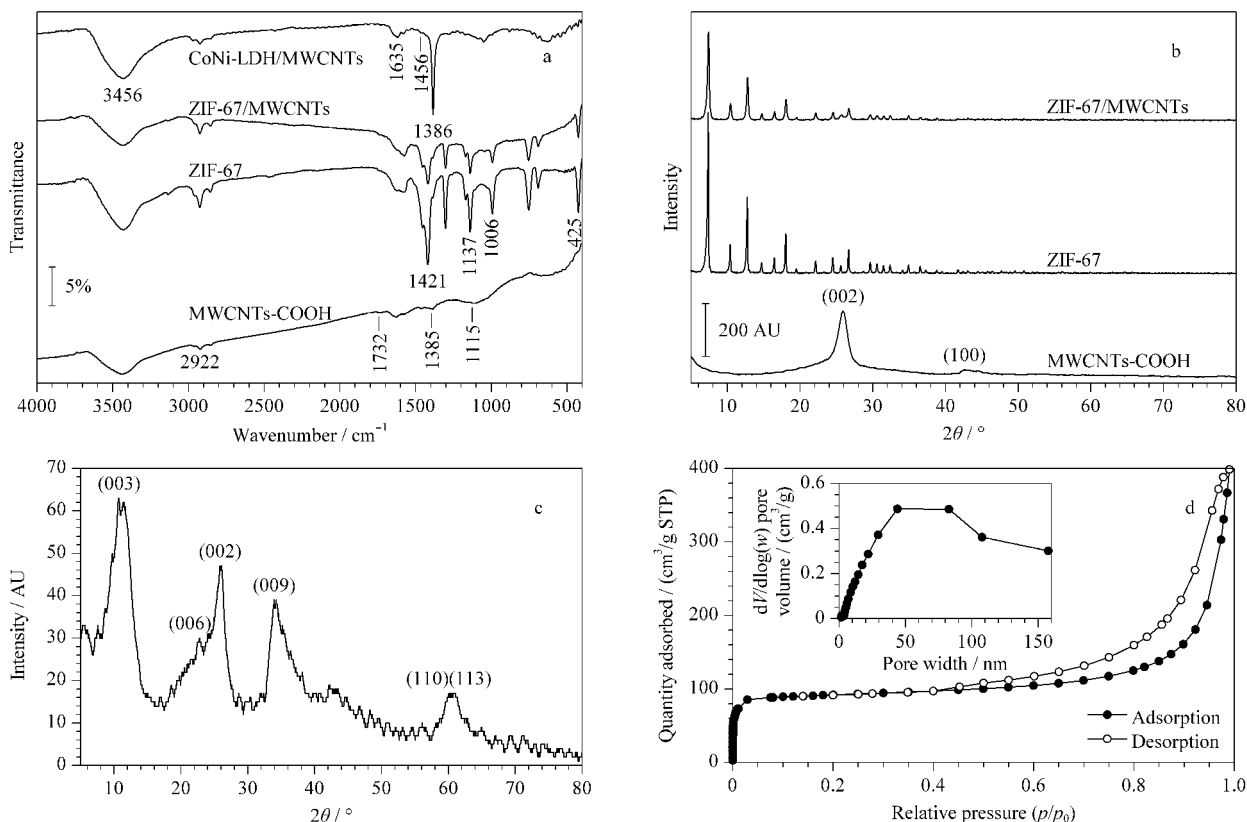


图 4 (a) MWCNTs-COOH、ZIF-67、ZIF-67/MWCNTs 和 CoNi-LDH/MWCNTs 的红外光谱图, (b) MWCNTs-COOH、ZIF-67 和 ZIF-67/MWCNTs 的 XRD 图, (c) CoNi-LDH/MWCNTs 的 XRD 谱图和 (d) CoNi-LDH/MWCNTs 的  $\text{N}_2$  吸附-脱附曲线和孔径分布图 (插图)

Fig. 4 (a) FT-IR spectra of MWCNTs-COOH, ZIF-67, ZIF-67/MWCNTs and CoNi-LDH/MWCNTs; (b) XRD spectra of MWCNTs-COOH, ZIF-67 and ZIF-67/MWCNTs; (c) XRD spectrum of CoNi-LDH/MWCNTs; and (d)  $\text{N}_2$  adsorption-desorption isotherms and pore size distribution (inset) of CoNi-LDH/MWCNTs

与优化方法来进行萃取条件的筛选与优化。本实验采用五因素四水平的  $L_{16}(4^5)$  正交试验研究了几种可能影响 SPME 萃取性能的因素(包括萃取温度、萃取时间、搅拌速率、解吸时间和盐浓度),以获得 CoNi-LDH/MWCNTs 涂层纤维对 6 种农药的最佳萃取效率。在本实验中,使用 50  $\mu\text{g/L}$  的农药标准溶液优化实验参数。结果如图 5 和表 2 所示,在第 11 次正交设计条件下,所得萃取效果最佳,即萃取温度 40  $^{\circ}\text{C}$ 、萃取时间 30 min、搅拌速率 500 r/min、解吸时间 6 min 和盐质量浓度 150 mg/L 为最佳的萃取条件。通过极差数据对影响萃取性能的主要因素进行了分析和评估。结果表明,对于毒死蜱、仲丁灵和哒螨灵,影响萃取性能的主要因素是萃取时间,而盐浓度影响小;对于戊唑醇和溴氰菊酯,

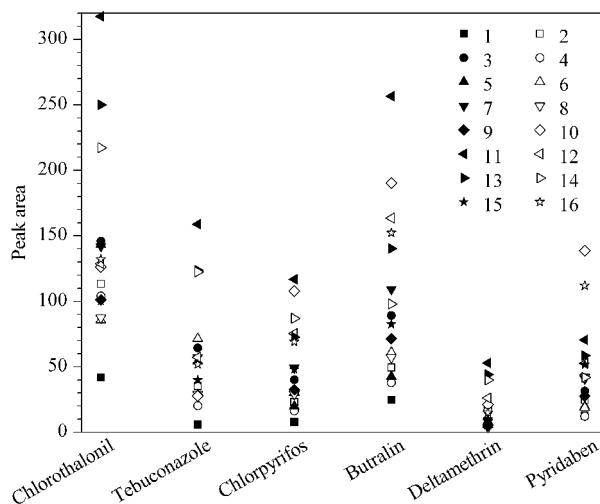


图 5 正交试验优化结果

Fig. 5 Optimization results of orthogonal array tests  
For No. 1-16, see Table 2.

表 2 五因素四水平  $L_{16}(4^5)$  正交试验-6 种农药

Table 2 Orthogonal array tests with five factors and four levels  $L_{16}(4^5)$ -six pesticides

Item	Et/ min	ET/ $^{\circ}\text{C}$	Sr/ (r/min)	Dt/ min	$\rho(\text{NaCl})/(\text{mg/L})$	Peak areas					
						Chlorothalonil	Tebuconazole	Chlorpyrifos	Butralin	Deltamethrin	Pyridaben
1	10	20	200	4	0	41.85	5.900	7.900	24.85	8.400	12.70
2	10	30	300	6	50	113.4	35.25	23.10	49.45	5.400	24.80
3	10	40	400	8	100	145.8	64.45	40.05	89.00	18.70	31.50
4	10	50	500	10	150	104.0	20.35	16.30	38.05	16.40	12.20
5	20	20	300	8	150	143.5	54.05	19.75	42.50	8.600	19.80
6	20	30	200	10	100	85.70	71.60	30.45	61.00	5.750	18.95
7	20	40	500	4	50	141.9	57.30	49.25	109.2	8.050	40.90
8	20	50	400	6	0	87.40	29.15	29.15	57.05	3.800	42.00
9	30	20	400	10	50	101.0	28.25	32.60	71.55	5.250	27.60
10	30	30	200	8	0	126.1	28.00	107.8	190.4	21.10	138.5
11	30	40	500	6	150	317.6	159.0	116.8	256.6	52.90	70.45
12	30	50	300	4	100	128.8	57.40	75.40	163.6	26.25	52.65
13	40	20	500	6	100	250.0	123.7	72.65	140.2	44.15	58.45
14	40	30	400	4	150	217.2	122.3	86.80	97.90	39.90	41.95
15	40	40	300	10	0	100.3	39.95	47.90	82.55	10.10	51.60
16	40	50	200	8	50	132.0	51.85	69.00	152.2	15.00	112.0
$I_{10}$	Et					101.3	31.49	21.84	50.34	12.23	20.30
$I_{20}$						114.6	53.03	32.15	67.44	6.550	30.41
$I_{30}$						168.4	68.16	83.15	170.5	26.38	72.30
$I_{40}$						174.9	84.45	69.09	118.2	27.29	94.78
$I_{\text{Et}}$						73.58	52.96	61.31	120.2	20.74	74.48
$I_{\text{T}20}$		ET				134.1	52.98	33.23	69.78	16.60	29.64
$I_{\text{T}30}$						135.6	64.29	62.04	99.69	18.04	56.05
$I_{\text{T}40}$						176.4	80.18	63.50	134.3	22.44	48.61
$I_{\text{T}50}$						113.1	39.69	47.46	102.7	15.36	54.71
$I_{\text{ET}}$						63.35	40.49	30.28	64.56	7.075	26.41
$I_{200}$			Sr			96.41	39.34	53.79	107.1	12.56	70.54
$I_{300}$						121.5	46.66	41.54	84.53	12.59	37.21
$I_{400}$						137.9	61.04	47.15	78.88	16.91	35.76
$I_{500}$						203.4	90.09	63.75	136.0	30.38	45.50
$I_{\text{Sr}}$						107.0	50.75	22.21	57.14	17.81	34.78



表 2 (续)  
Table 2 (Continued)

Item	Et/ min	ET/ ℃	Sr/ (r/min)	Dt/ min	$\rho(\text{NaCl})/mg/L$	Peak areas					
						Chlorothalonil	Tebuconazole	Chlorpyrifos	Butralin	Deltamethrin	Pyridaben
$I_4$				Dt		132.4	60.73	54.84	98.89	20.65	37.05
$I_6$						192.1	86.78	60.43	125.8	26.56	48.93
$I_8$						136.9	49.59	59.15	118.5	15.85	75.45
$I_{10}$						97.75	40.04	31.81	63.29	9.375	27.59
$I_{Dt}$						94.35	46.74	28.61	62.54	17.19	47.86
$I_0$					NaCl	88.91	25.75	48.19	88.71	10.85	61.20
$I_5$						122.1	43.16	43.49	95.60	8.425	51.33
$I_{10}$						152.6	79.29	54.64	113.5	23.71	40.39
$I_{15}$						195.6	88.93	59.91	108.8	29.45	36.10
$I_{NaCl}$						106.7	63.18	16.43	24.74	21.03	25.10

Et: extraction time; ET: extraction temperature; Sr: stirring rate; Dt: desorption time;  $\rho(\text{NaCl})$ : mass concentration of NaCl.

盐浓度影响最大,萃取温度影响最小;搅拌速率对百菌清的影响最大,萃取温度对其影响最小。产生上述结果可能是由于各目标分析物的物理化学性质不同以及 CoNi-LDH/MWCNTs 涂层纤维与其产生的相互作用力不同所导致的。

### 2.3 分析方法验证

在上述优化的萃取条件下,采用 CoNi-LDH/MWCNTs 涂层纤维对含有 6 种农药的标准溶液进行吸附,并结合 HPLC-UV 进行分析方法的验证。5 次平行试验测得的结果如表 3 所示,本实验所建立的方法对农药具有宽的线性范围(百菌清为 0.015~200  $\mu\text{g/L}$ ,戊唑醇为 0.140~200  $\mu\text{g/L}$ ,毒死蜱为 0.250~200  $\mu\text{g/L}$ ,仲丁灵为 0.077~200  $\mu\text{g/L}$ ,溴氰菊酯为 1.445~200  $\mu\text{g/L}$ ,哒螨灵为 0.964~200  $\mu\text{g/L}$ ),且线性相关系数( $R^2$ )均大于 0.998 3。检出限(LOD,信噪比( $S/N$ )=3)和定量限(LOQ, $S/N$ =10)分别在 0.004~0.434  $\mu\text{g/L}$ 和 0.015~1.445  $\mu\text{g/L}$ 之间。此外,日内和日间精密度的范围分别为 0.6%~5.7%和 0.5%~3.4%。不同批次纤维间的重复性 RSD 为 0.5%~4.8%。结果表明该方法具有较低的检出限,良好的精密度和可靠的重复性。

### 2.4 实际水样分析

为了评估 CoNi-LDH/MWCNTs 涂层纤维的实用性,将该方法应用于 3 个真实水样中农药的检测。结果如表 4 所示,在民勤河上游和下游中均检测到百菌清、戊唑醇、仲丁灵和哒螨灵,且质量浓度分别在 2.789~6.425  $\mu\text{g/L}$ 和 5.167~7.531  $\mu\text{g/L}$ 之间。在东大沟河检出戊唑醇、仲丁灵和哒螨灵(3.032~7.766  $\mu\text{g/L}$ )。将 10  $\mu\text{g/L}$ 和 50  $\mu\text{g/L}$ 的农药标准溶液分别加标到 3 个水样中进行回收率试验,进一步评估该方法的准确性和基质影响,结果显示民勤河上游、下游和东大沟水样的加标回收率分别为 87.8%~103.1%、86.6%~105.5%和 83.9%~108.2%,RSD 分别小于 5.3%、4.2%和 5.1%。这表明该方法可靠实用,适用于实际水样中痕量农药的检测。

### 2.5 萃取性能的研究

为了评价 CoNi-LDH/MWCNTs 涂层纤维的萃取性能,选择 MWCNTs-COOH、ZIF-67、ZIF-67/MWCNTs 和硅密封胶等涂层纤维与其进行比较,在各自最优的 SPME 条件下富集相同含量(100  $\mu\text{g/L}$ )的农药,经 HPLC 分析后得到的谱图如图 6 所示,结果表明 CoNi-LDH/MWCNTs 涂层纤维的萃取效率明显优于其他 SPME 纤维,这归因于它的

表 3 所建立方法的分析参数( $n=5$ )  
Table 3 Analytical parameters of the proposed method ( $n=5$ )

Analyte	Linear range/ ( $\mu\text{g/L}$ )	$R^2$	Precisions (RSDs/%)		Fiber-to-fiber reproducibility (RSD/%)	LOD/ ( $\mu\text{g/L}$ )	LOQ/ ( $\mu\text{g/L}$ )
			Intra-day	Inter-day			
Chlorothalonil	0.015-200	0.9996	0.6	0.5	2.7	0.004	0.015
Tebuconazole	0.140-200	0.9997	1.7	1.9	4.3	0.042	0.140
Chlorpyrifos	0.250-200	0.9983	1.9	1.3	1.1	0.075	0.250
Butralin	0.077-200	0.9996	1.2	0.9	2.2	0.023	0.077
Deltamethrin	1.445-200	0.9991	5.6	3.4	0.5	0.434	1.445
Pyridaben	0.964-200	0.9995	5.7	1.5	4.8	0.289	0.964

高比表面积和优异的吸附性,此外,CoNi-LDH/MWCNTs 材料与目标分析物之间存在的  $\pi$ - $\pi$  堆积

作用、疏水作用、阳离子- $\pi$  相互作用以及氢键作用也增强了其对农药的萃取能力。

表 4 实际样品中 6 种农药的检测结果及在两个水平下的加标回收率 ( $n=3$ )

Table 4 Determination results and spiked recoveries of the six pesticides in real samples at two levels ( $n=3$ )

Sample source	Analyte	Original/ ( $\mu\text{g/L}$ )	Spiked at 10 $\mu\text{g/L}$			Spiked at 50 $\mu\text{g/L}$		
			Found/ ( $\mu\text{g/L}$ )	Recovery/ %	RSD/ %	Found/ ( $\mu\text{g/L}$ )	Recovery/ %	RSD/ %
Upper reaches of the Minqin River	chlorothalonil	5.015	14.97	99.55	2.67	53.56	97.09	3.14
	tebuconazole	3.117	12.02	89.03	1.75	49.88	93.53	2.85
	chlorpyrifos	ND	10.12	101.2	4.28	44.53	89.06	5.25
	butralin	6.425	15.46	90.35	3.28	50.33	87.81	2.08
	deltamethrin	ND	9.991	99.91	1.92	44.20	88.40	4.58
	pyridaben	2.789	13.10	103.1	1.49	53.75	101.9	2.74
Lower reaches of the Minqin River	chlorothalonil	7.531	17.27	97.39	3.48	54.25	93.44	1.81
	tebuconazole	5.650	14.31	86.60	3.88	51.15	91.00	3.93
	chlorpyrifos	ND	9.856	98.56	1.08	51.12	102.2	4.12
	butralin	8.413	18.96	105.5	4.16	53.01	89.19	2.81
	deltamethrin	ND	10.17	101.7	3.36	49.30	98.60	1.97
	pyridaben	5.167	14.73	95.63	1.53	53.75	97.17	2.79
Dongdagou River	chlorothalonil	ND	9.443	94.43	2.54	51.40	102.8	3.38
	tebuconazole	3.465	12.83	93.65	1.35	53.39	99.85	3.31
	chlorpyrifos	ND	10.82	108.2	5.05	50.95	101.9	4.94
	butralin	3.032	11.65	86.18	2.79	46.85	87.64	2.42
	deltamethrin	ND	9.810	98.10	2.44	43.42	86.84	4.36
	pyridaben	7.766	16.16	83.94	2.34	53.97	92.41	4.31

ND: not detected or lower than limits of detection.

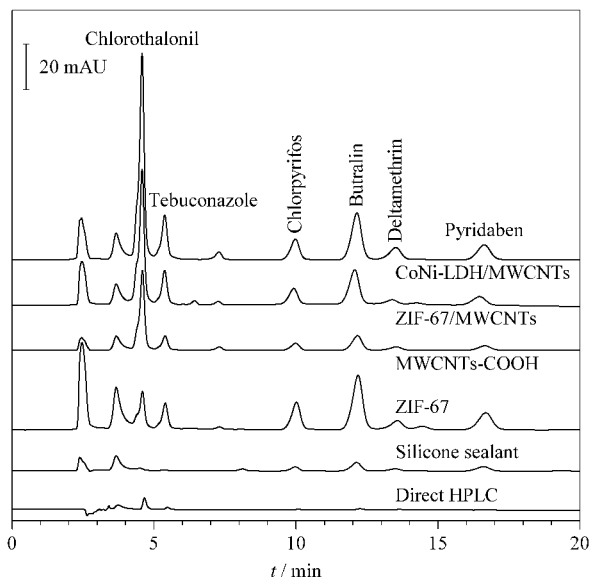


图 6 CoNi-LDH/MWCNTs 涂层和其他材料涂层萃取农药后得到的色谱图

Fig. 6 Chromatograms of pesticides after extraction with CoNi-LDH/MWCNTs-coated fiber and other fibers

## 2.6 纤维稳定性

耐久性评价 SPME 纤维涂层稳定性的重要指标。因此,为了评估 CoNi-LDH/MWCNTs 涂层

纤维的耐久性,在该涂层纤维循环使用 76 次和 128 次之后,测定了其对 6 种农药 ( $100 \mu\text{g/L}$ ) 的萃取效率,结果如图 7 所示,经过 128 次循环之后,CoNi-LDH/MWCNTs 涂层纤维对 6 种农药的萃取效率只是轻微的降低 ( $<10\%$ ),这表明 CoNi-LDH/MWCNTs 涂层纤维具有良好的稳定性和重复使用性。

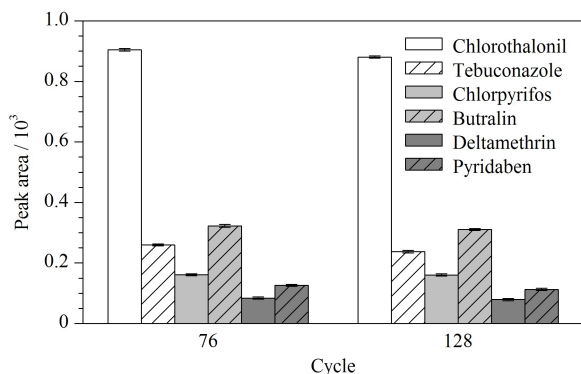


图 7 经过 76 次和 128 次循环后 CoNi-LDH/MWCNTs 涂层纤维对农药 ( $100 \mu\text{g/L}$ ) 的萃取效果 ( $n=3$ )

Fig. 7 Adsorption effects of CoNi-LDH/MWCNTs-coated fibers for pesticides ( $100 \mu\text{g/L}$ ) after 76 and 128 cycles ( $n=3$ )

## 2.7 与其他方法的比较

为了证明该方法的优越性,将该方法与其他农

药分析方法在分析技术、吸附剂类型、样品数量、提取时间、线性范围和检出限等方面进行了比

较<sup>[25-28]</sup>。相关数据如表 5 所示,通过对比可以看出,该方法的提取时间最短,检出限最低。

表 5 本方法与其他文献中农药分析方法的对比

Table 5 Comparison of present method with other reported methods for the analysis of pesticides

Methods	Sorbent	Analyte type	Type of analytes	Extraction time/min	Linear range/ ( $\mu\text{g/L}$ )	LODs/( $\mu\text{g/L}$ )	Ref.
DSPE-HPLC-UV	Zn-BTC MOFs	pesticides	7	30	10.0-1000	0.20-1.60	[25]
SBSE-HPLC-PDA	MON-2COOH	herbicides	4	40	0.10-250	0.025-0.070	[26]
HS-SPME-GC-FPD	G/QAS	pesticides	8	40	1-1000	0.03-1.01	[27]
SBSE-HPLC-DAD	PAF-56p	herbicides	6	55	0.1-200	0.037-0.089	[28]
SPME-HPLC-UV	CoNi-LDH/MWCNTs	pesticides	6	30	0.015-200	0.004-0.434	this work

DSPE: dispersive solid-phase extraction; SBSE: stir bar sorptive extraction; HS-SPME: headspace solid-phase microextraction.

### 3 结论

本实验利用 MWCNTs 表面生长的 ZIF-67 为钴源和模板制备出具有三维笼状结构的 CoNi-LDH。与传统层状的双金属氢氧化物相比,其笼状结构有效地防止了 LDHs 在 MWCNTs 上聚集和堆积,加快了传质速率。另一方面,MWCNTs-COOH 上含有的大量含氧官能团与农药之间存在的作用力也提高了其对农药的吸附性和富集能力。将制得的 CoNi-LDH/MWCNTs 作为 SPME 纤维的涂层,结合 HPLC-UV 分析环境水样中的 6 种农药。 $\pi$ - $\pi$  堆积作用、疏水作用、阳离子- $\pi$  相互作用以及氢键作用使 CoNi-LDH/MWCNTs-SPME 纤维比其他材料纤维具有更好的富集能力。此外,建立的 CoNi-LDH/MWCNTs-SPME-HPLC-UV 方法具有较宽的线性范围、较低的检出限、较高的回收率以及良好的重复性。综上所述,该方法为复杂基质中痕量有机污染物的分离富集提供了广阔的应用前景。

### 参考文献:

[1] Azizi A, Shahhoseini F, Langille E A, et al. *Anal Chim Acta*, 2021, 1187: 339135

[2] Mojiri A, Zhou J L, Robinson B, et al. *Chemosphere*, 2020, 253: 126646

[3] Garg R, Gupta R, Singh N, et al. *Chemosphere*, 2022, 286: 131837

[4] de Souza R M, Seibert D, Quesada H B, et al. *Process Saf Environ Prot*, 2020, 135: 22

[5] Tazarv M, Faraji H, Moghimi A, et al. *J Sep Sci*, 2021, 44 (15): 2965

[6] Theurillat X, Dubois M, Huertas-Perez J F. *Food Chem*, 2021, 353: 129039

[7] Zhou Q H, Li J, Wang B, et al. *Talanta*, 2018, 176: 247

[8] Luo Y S, Aly N A, McCord J, et al. *Environ Sci Technol*,

2020, 54(23): 15024

[9] Kesani S, Malik A. *J Sep Sci*, 2018, 41(7): 1663

[10] Liu H B, Gan N, Chen Y J, et al. *RSC Advances*, 2017, 7 (12): 6800

[11] Shakourian M, Yamini Y, Safari M. *Talanta*, 2020, 218: 121139

[12] Zhu B Q, Xu X Y, Luo J W, et al. *Food Chem*, 2019, 276: 202

[13] Pang Y C, Zang X H, Li H D, et al. *J Hazard Mater*, 2020, 384: 121430

[14] Gallo V, Tomai P, Gherardi M, et al. *J Chromatogr A*, 2021, 1642: 462036

[15] Barbosa F H F, Menezes H C, de Carvalho Teixeira A P, et al. *Talanta*, 2017, 167: 538

[16] Manafi Khoshmanesh S, Hamishehkar H, Razmi H. *Anal Methods*, 2020, 12(25): 3268

[17] Valenzuela E F, de Paula F G F, Teixeira A P C, et al. *Talanta*, 2020, 217: 121011

[18] Xin J H, Xu G J, Zhou Y R, et al. *J Agric Food Chem*, 2021, 69(28): 8008

[19] Tian T, Wang F Q, Zhao G C. *Mikrochim Acta*, 2020, 153: 104510

[20] Gu P C, Zhang S, Li X, et al. *Environ Pollut*, 2018, 240: 493

[21] Zang X H, Chang Q Y, Pang Y C, et al. *Food Chem*, 2021, 359: 129984

[22] Jian S L, Hsiao L Y, Yeh M H, et al. *J Mater Chem A*, 2019, 7(4): 1479

[23] Wang X M, Wang F B, Ji H, et al. *Environ Sci: Nano*, 2021, 8(3): 675

[24] Wang Q, Wang X F, Shi C L. *Ind Eng Chem Res*, 2018, 57 (37): 12478

[25] Wang X M, Ma X M, Wang H, et al. *Mikrochim Acta*, 2017, 184: 3681

[26] Han J H, Cui Y Y, He X Q, et al. *J Chromatogr A*, 2021, 1640: 461947

[27] Hu J X, Qian C, Zhang Y C X, et al. *Anal Methods*, 2020, 12(31): 3954

[28] Zheng S J, He M, Chen B B, et al. *J Chromatogr A*, 2020, 1614: 460728