

基于同步-导数荧光光谱法的多组分农药残留测定的研究

王玉田, 崔立超, 王冬生, 李艳春

燕山大学电气工程学院, 河北 秦皇岛 066004

摘 要 多组分农药残留物的荧光检测中, 由于组分间结构与化学性质相似, 导致荧光光谱相互重叠, 常规荧光光谱法难以同时进行测量。利用同步-导数荧光光谱法对西维因与克百威这 2 种常用农药的荧光光谱进行了研究, 并试验了 pH 值对两者荧光特性的影响。在 pH 为 7.8 的条件下, 选择 $\Delta\lambda = 60$ nm, 在 250~450 nm 的波长范围内对两者混合溶液进行了同步荧光光谱扫描, 并做一阶导数处理。实验结果表明, 两者的同步导数荧光光谱完全得到了分离, 消除了彼此间的干扰, 能够对两者的混合溶液进行同时测定。西维因与克百威的线性范围分别为 $0.013 \sim 1.156 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 与 $0.025 \sim 1.042 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$, 检出限分别为 $0.013 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 与 $0.025 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$, 回收率分别为 98%~104% 与 96%~103%; 相对标准偏差均低于 2.25%。

主题词 荧光分析; 同步-导数荧光光谱; 多组分检测; 农药残留

中图分类号: O657.3, X839.2 **文献标识码**: A **文章编号**: 1000-0593(2006)11-2085-04

引 言

农药的使用促进了现代农业生产的发展, 而各种农药的残留物则普遍存在于食物、水源及土壤中, 农药残留物的检测问题越来越引起人们的广泛关注^[1]。荧光分析方法具有灵敏度高、试验量少、方法简便等优点, 但是对于发射光谱重叠严重的多组分检测, 常规的荧光分析方法很难对混合物进行同时测定^[2]。同步-导数荧光光谱技术法由于具有谱带窄化、选择性好等特点, 可分离常规荧光光谱中相互重叠的荧光峰^[3], 近年来得到了广泛应用。本文利用同步-导数荧光光谱法对西维因与克百威混合溶液的荧光光谱进行了研究, 有效地分离了相互重叠的荧光峰, 提高了检测的选择性和灵敏度, 实现了对混合物的同时测定。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

稳态荧光光谱仪 (英国 Edinburgh instrument 公司), PHS-3CD 型精密酸度计, 三酸缓冲溶液用 $0.04 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 磷酸、硼酸和醋酸配制而成, 使用时用 $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氢氧化钠溶液在酸度计上调至所需 pH 值。实验用水为二次蒸馏水, 甲醇为分析纯。以甲醇为溶剂, 分别配制 $0.5 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的西维因与克百威的储备液, 根据实验的需要逐级稀释至所

需浓度。

1.2 实验方法

采用三酸缓冲溶液控制溶液 pH 值, 在不同 pH 值下将西维因与克百威标准溶液盛于 $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$ 石英比色皿中, 用光谱仪分别测定不同 pH 值对其荧光光谱的影响。将 2 种农药的溶液逐级稀释成不同浓度, 配制成不同浓度比的混合溶液, 并加入不同 pH 值三酸缓冲溶液, 配制成不同 pH 值的溶液。设定 $\Delta\lambda = 60$ nm, 对溶液进行同步荧光光谱扫描, 并做一阶导数处理。

2 结果与讨论

2.1 农药的荧光光谱

对西维因与克百威的甲醇溶液分别进行荧光光谱扫描, 测得它们的最佳激发/发射波长分别为, 西维因 $\lambda_{\text{ex}}/\lambda_{\text{em}}$ 为 281 nm/335 nm, 克百威 $\lambda_{\text{ex}}/\lambda_{\text{em}}$ 为 295 nm/357 nm, 图 1 所示为两种农药浓度均为 $0.1 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的条件下所得结果。由图中可以看到, 两者荧光光谱都具有宽带的结构, 并且由于这 2 种农药同属于氨基甲酸酯类农药, 结构与化学性质相似, 导致两者荧光光谱严重重叠, 用常规的荧光分析方法难以同时测定。

2.2 pH 值对农药的影响

实验中采用三酸缓冲溶液控制 pH 值, 在 pH 为 3~11 的范围内试验了不同酸碱条件对 2 种农药荧光特性的影响。

收稿日期: 2005-10-16, 修订日期: 2006-01-15

基金项目: 国家自然科学基金(60272027) 资助项目

作者简介: 王玉田, 1952 年生, 燕山大学电气工程学院教授

实验结果如图 2 所示。西维因荧光强度随 pH 值变化波动不大,但在弱碱性介质中,荧光发射峰发生了一定程度的蓝移,当 pH 7.8 时西维因荧光发射波长蓝移至 329 nm 处。在 pH 大于 6.5 后,克百威的荧光强度有一定的下降,其发射峰的位置在 pH 7.8 时发生红移至 361 nm。在中性和酸性介质中,西维因与克百威的荧光光谱峰的位置比较接近,难以直接测定它们的浓度。同步荧光光谱扫描中选取 pH 7.8 的缓冲溶液,虽然牺牲了一定的克百威的测定灵敏度,却显著提高了同时测定 2 种农药的分辨率。

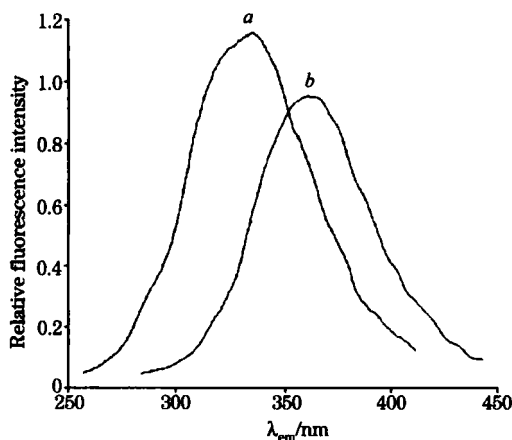


Fig 1 Fluorescence spectra of two kinds of pesticides
a: Carbaryl; b: Carbofuran

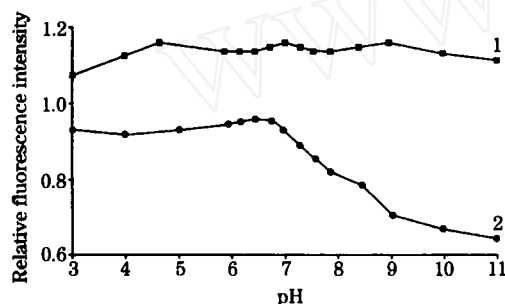


Fig 2 The effect of pH on fluorescence intensity
1: Carbaryl; 2: Carbofuran
pH 7.8, [Carbaryl] = [Carbofuran] = 0.1 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$

2.3 同步-导数荧光光谱

使用同步-导数荧光法测定组分,最重要的参数是 $\Delta\lambda$ 的选择,它直接影响方法的灵敏度与选择性^[4]。分别实验了 $\Delta\lambda$ 值为 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 和 100 nm 时 2 种农药混合组分的同步荧光光谱,结果表明, $\Delta\lambda = 60$ nm 时,两者的荧光光谱分辨率最好。结果如图 3 所示。

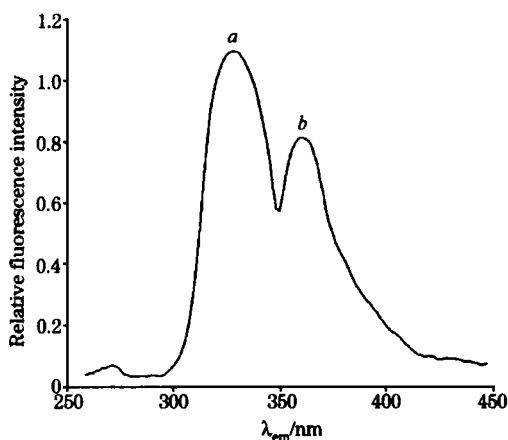


Fig 3 Synchronous fluorescence spectrum
a: Carbaryl; b: Carbofuran; $\Delta\lambda = 60$ nm
pH 7.8, [Carbaryl] = [Carbofuran] = 0.1 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$

同步荧光光谱法直接测定两者时,从图 3 中可以看出,相对于常规荧光光谱,两者的同步荧光光谱谱带宽度变窄,相互重叠的荧光峰已经在一定程度上得到了分离。经一阶导数处理后,两者的荧光光谱达到完全分离,同步-导数荧光光谱如图 4 所示。

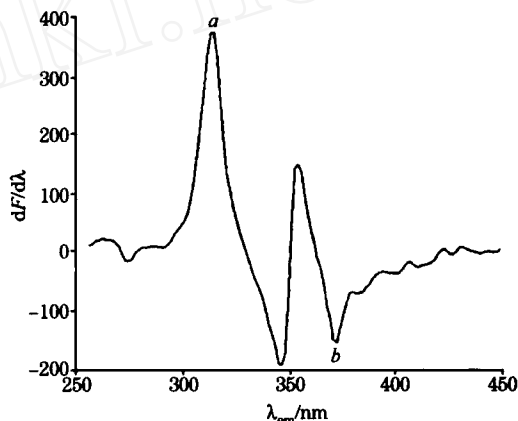


Fig 4 First order synchronous derivative fluorescence spectrum

a: Carbaryl(wave crest); b: Carbofuran(wave trough); $\Delta\lambda = 60$ nm
pH 7.8, [Carbaryl] = [Carbofuran] = 0.1 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$

2.4 工作曲线及检测限

实验中,配制 pH 7.8 的西维因与克百威的一系列按不同浓度比例混合的溶液,选择 $\Delta\lambda = 60$ nm,在 250~450 nm 的范围内,对其进行同步-导数荧光光谱扫描。如图 4 所示,选取 315 nm(波峰)与 371 nm(波谷),采用峰-零法^[5]分别对西维因与克百威进行测定。检测结果如表 1 所示。

Table 1 Result of determination of calibration curve and detectability

农药名称	线性范围/ ($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)	线性回归方程	相关系数(<i>r</i>)	最低检出限/ ($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)
西维因	0.013~1.156	$dF/d\lambda = 3.832 \times 10^3 c + 1.896$	0.998 5	0.013
克百威	0.025~1.042	$dF/d\lambda = -1.857 \times 10^3 c - 2.633$	0.997 1	0.025

2.5 回收率实验

按照上述工作曲线的操作方法对 2 种农药进行回收率实验。向不同浓度比的 2 种农药的混合溶液中分别加入西维因与克百威的标准溶液,分别进行 2 种农药的回收率实验。将采用峰-零法测定的结果代入线性回归方程,分别计算 2 种农药的浓度,用此方法对加标回收率平行测定 5 次,对结果

取平均值。所得结果如表 2 和表 3 所示。实验结果显示,2 种农药浓度差在一定的范围内,使用同步-导数荧光法对 2 种物质的同时测定能取得良好的效果,非常有利于混合溶液中低浓度成分的鉴定,保证混合物的各组分同时得到有效的检测。本文的研究成果很有实用意义。有关同步-导数荧光光谱的应用近期也有一些报道,例如文献[6]。

Table 2 Result of recovery and precision of carbaryl

样品编号	西维因含量 / ($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)	克百威含量 / ($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)	西维因加入量 / ($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)	西维因测出总量 / ($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)	平均回收率/ %	RSD/ %
1	0.02	0.60	0.15	0.175	103	2.25
2	0.06	0.30	0.15	0.216	104	1.58
3	0.15	0.15	0.15	0.299	99	0.96
4	0.35	0.06	0.15	0.497	98	1.26
5	0.80	0.03	0.15	0.949	99	1.87

Table 3 Result of recovery and precision of carbofuran

样品编号	克百威含量 / ($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)	西维因含量 / ($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)	克百威加入量 / ($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)	克百威测出总量 / ($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)	平均回收率/ %	RSD/ %
1	0.03	0.60	0.15	0.174	96	2.21
2	0.06	0.30	0.15	0.212	101	2.08
3	0.12	0.15	0.15	0.269	99	0.93
4	0.30	0.06	0.15	0.447	98	1.05
5	0.70	0.03	0.15	0.855	103	1.13

3 结 论

本文对西维因与克百威这 2 种常用农药的荧光特性进行了实验研究,利用同步-导数荧光光谱法对两者的共存溶液进行了荧光光谱分析。实验结果显示,同步-导数荧光光谱法

能够使两者常规荧光光谱下相互重叠的荧光光谱完全分离,提高了检测的选择性和灵敏度,对混合溶液中低浓度成分的鉴定效果良好,能够达到对两者共存的溶液同时测定。可进一步研究将此方法应用于其他农药的多组分残留物检测以及 3 种以上混合农药残留物的检测中,为农药残留物检测领域提供一种新的检测手段。

参 考 文 献

- [1] Pogacnik L, Frank L. Biosensors and Bioelectronics, 2003, 18(1): 1.
- [2] Graciela De Armas, Manuel Mir Ó, Jos É Manuel Estela, et al. Analytica Chimica Acta, 2002, 471(7): 173.
- [3] Kwang-Sik Yoo, Jy-Young Jyoung. Science and Technology, 2003, 3(28): 239.
- [4] GONG Qiao-juan, DU Li-ming, JIN Wei-jun, et al (弓巧娟, 杜黎明, 晋卫军, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析), 2001, 21(3): 356.
- [5] CHEN Guo-zhen, HUANG Xian-zhi, ZHENG Zhur-zi (陈国珍, 黄贤智, 郑朱梓). Fluorescence Analytical Method (荧光分析法). Beijing: Science Press (北京: 科学出版社), 1990. 224.
- [6] FAN Hu, SHENG Liang-quan, TONG Hong-wu, et al (樊 虎, 盛良全, 童红武, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析), 2005, 25(10): 1627.

Study on the Determination of Multicomponent Pesticide Residual Based on Synchronous-Derivative Fluorimetry

WANG Yur-tian, CUI Li-chao, WANG Dong-sheng, LI Yan-chun

College of Electrical Engineering, Yanshan University, Qinhuangdao 066004, China

Abstract In the multicomponent fluorescence measurement of pesticide residual, the comparability of construction and chemical property among the components leads to the overlap of the fluorescence spectra, so it's very difficult to do simultaneous measurement with conventional fluorescent spectroscopy. Using synchronous-derivative fluorimetry, the fluorescence spectra of carbaryl and carbofuran and the effect of different pH on the pesticides were studied. with pH 7.8, and $\Delta\lambda = 60$ nm, synchronous fluorescence scan of the mixed solution in the wavelength range of 250-450 nm, was carried out, and transformed to first order derivative fluorescence spectrum. The experiment results indicate that their synchronous-derivative fluorescence spectra were separated absolutely, eliminating the disturbance between them; the fixed solution can be measured simultaneity. For carbaryl and carbofuran, the linear range is $0.013\text{--}1.156 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ and $0.025\text{--}1.042 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$, the detection limit is $0.013 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ and $0.025 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$, and the average recovery is 98 % 104 % and 96 % 103 %, respectively. The relative standard deviations (RSDs) of them are all under 2.25 %.

Keywords Fluorescence analysis; Synchronous-derivative fluorescence spectrum; Multicomponent measurement; Pesticide residual

(Received Oct. 16, 2005; accepted Jan. 15, 2006)