

文章编号: 0258-7025(2006)07-1003-06

基于荧光机制的光纤式农药残留测量系统

王忠东¹, 武金玲², 李东明¹, 王玉田³

(¹ 大庆石油学院秦皇岛分院, 河北 秦皇岛 066004;
² 河北师范大学, 河北 石家庄 050031; ³ 燕山大学, 河北 秦皇岛 066004)

摘要 根据有机物农药的荧光发光机制,利用光纤传感技术、光栅分光技术和多通道图像传感器技术研制了一种农药残留荧光光谱测量系统。系统以脉冲氙灯为光源,以 Y 型球面光纤探头传输和探测荧光,以小型平场光谱仪实现荧光分光,以高速数据采集模块实现荧光信号的采集转换。该系统一次曝光即可获得农药的荧光光谱。利用该系统实现了对西维因等农药的荧光光谱特性的实验,结果表明:以 319 nm 紫外光激发农药溶液时,荧光光谱位于可见光 340~750 nm 之间,系统的最小检测质量浓度可达 0.003 mg/L,当农药质量浓度在 0~0.1 mg/L 范围之间时系统具有较好的线性关系。利用该仪器对白菜中痕量农药浓度进行了测试,其回收率接近 100%。

关键词 测量;多通道图像传感器;光纤传感;荧光光谱;农药

中图分类号 O 657.3 **文献标识码** A

Fiber-Optic Measurement System for Pesticides Residua Based on Fluorescence Mechanism

WANG Zhong-dong¹, WU Jin-ling², LI Dong-ming¹, WANG Yu-tian³

(¹ Daqing Petroleum Institute at Qinhuangdao, Qinhuangdao, Hebei 066004, China
² Hebei Normal University, Shijiazhuang, Hebei 050031, China
³ Yanshan University, Qinhuangdao, Hebei 066004, China)

Abstract A measurement system is introduced using the technologies of fiber-optic sensing, dispersion of grating and multi-channel image sensing based on fluorescence mechanism of pesticides. The system adopts a pulsed xenon lamp as an excitation light source, chooses optical fibers to transmit and detect fluorescence, implements dispersion of fluorescence with a small-sized flat field grating spectrometer and conducts data gathering and conversion with a high speed signal processing module. A full fluorescence spectrum of pesticides within a single exposure can be gotten. Moreover, it is used to conduct the measurement of fluorescence characteristics of carbaryl and carbofuran. The results show that the pesticides can emit fluorescence of 340~750 nm as excited by ultraviolet (UV) light of 319 nm, and the system has a good linear relationship in the range of 0.003~0.1 mg/L and the minimum detecting limit is 0.003 mg/L. At the same time, the instrument is also be applied to detect concentration of the trace pesticides in Chinese cabbages, the recovery may be closed to 100%.

Key words measurement; multi-channel image sensor; optical fiber sensing; fluorescence spectrum; pesticides

1 引 言

农药在农业生产中对于防治有害生物危害农作物方面具有十分重要的作用。然而,农药在杀灭有害生物的同时,对人体、有益生物以及环境也会造成不同程度的危害。随着人们生活水平的提高,对农

药污染问题也越来越重视。许多国家制定了农药在食品中的最高残留限量(MRLs),农作物的进出口都要求农药残留要低于各国的最高残留限量。我国已是 WTO 成员国,进出口的农作物中农药残留的检测与国际接轨越来越密切,对农药残留检测具有

收稿日期:2005-09-16;收到修改稿日期:2006-02-13

基金项目:国家自然科学基金(60272027)和黑龙江省自然科学基金(F0312)资助项目。

作者简介:王忠东(1968—),男,黑龙江省大庆市,大庆石油学院秦皇岛分院副研究员,博士,主要从事光纤传感、光谱检测技术研究。E-mail:dqpiwzd39@126.com

重要的现实意义^[1,2]。

本文从西维因、克百威农药的荧光测量原理出发,利用荧光测量技术,研制了一种能检测农药残留物的荧光光谱实验系统。

2 农药荧光产生机制

荧光是光致发光。有机分子在紫外光的照射下,吸收光能后发生能量跃迁,其分子中较低能级中的电子跃迁到能量较高的能级轨道上去成为激发态。激发态的分子很不稳定,经过很短的时间,它们将会发射出光子重新回到分子基态,同时发出荧光^[3,4]。

西维因和克百威属于氨基甲酸酯类杀虫剂。氨基甲酸酯物质发荧光主要取决于其芳香取代基是否能发荧光。从分子结构理论知,它们的取代基的主体是芳香族的苯基和萘基,而苯和萘是具有闭环共轭体系的平面刚性结构,是能够发荧光的物质^[4,5]。

3 荧光测量原理

荧光测量的理论依据是郎伯比尔定律:对于一定物质的稀溶液,溶液中物质的荧光强度与其浓度成正比。当激发光强度和溶液厚度(光程)一定时,对同一物质,荧光强度与溶液浓度的关系为

$$I_f = Ac, \quad (1)$$

式中 I_f 为荧光强度(任意单位), A 为仪器常数, c 为溶液中荧光物质的质量浓度(mg/L)。

本系统中来自于分光元件的荧光信号按波长 λ_i ($i = 1, 2, \dots, n$) 呈一维排列,作用到探测器线阵 CCD 的光敏面上转换成时序的光注入电荷信号输出,从而获得一维的电压信号 U_i ($i = 1, 2, \dots, n$)。电压 U_i 与荧光信号强度 I_{fi} 成正比^[6],即

$$U_i \propto I_{fi}, \quad (2)$$

故有 $U_i \propto I_{fi} \propto c$ 。则以 U_i 电压代表荧光信号强度与样品中浓度 c 的关系,即

$$U_i = A'c, \quad (3)$$

式中 U_i 为波长 λ_i 的荧光强度在 CCD 上产生的电压响应, A' 为仪器常数。

这是本文测量系统进行荧光检测农药残留的定量依据。由式(3)可知,测量出农药荧光光谱某波长上的强度值(电压响应)即可计算试样中被测物质的浓度,通常取荧光光谱的最大峰值强度(电压值)。

由于每种物质的分子结构不同,在相同的激励

条件下其发射荧光的光谱特性不同。通过对荧光的光谱特性的测量和描述,可定性区分不同物质的种类^[2]。

4 实验系统及工作原理

实验利用紫外光作为激发光,使样品产生荧光,利用光学多通道分析系统进行荧光光谱探测,由计算机采集光谱数据。系统测量原理如图 1 所示。它主要由光源,聚焦透镜,窄带滤光片,Y 型球面探头,样品室,光谱仪,线阵 CCD,数据采集卡,计算机和显示系统组成。

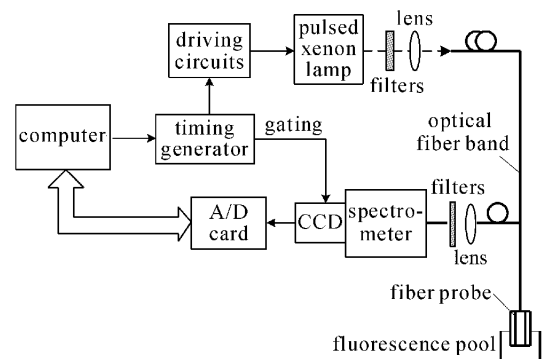


图 1 测量系统的总体方案

Fig. 1 Schematic diagram of measurement system

系统工作时,光源发出紫外波段的光经窄带滤光片选定为固定波长的光,由聚焦透镜耦合进入光纤,被测物质受激发出荧光,经探测光纤收集后,由滤光片滤光(主要滤掉激发光和背景光),经透镜耦合进入光谱仪,再由光栅色散照射到线阵 CCD 表面,CCD 将光信号转换成电压信号,由数据采集卡进行数据采集和转换,最后送入计算机进行处理和显示。经数据处理后可以得到被测物质的光谱图以及在最大发射波长处的荧光强度,进而得到相应的被测农药的浓度。

5 实验及结果分析

5.1 农药标准溶液的配制

1) 实验试剂与材料 西维因(99.8%),克百威(99.8%),甲醇(99.9%),纯净农田水;1 mL 移液管,50 mL,100 mL 容量瓶,萃取瓶,分析天平。

2) 农药标准溶液的配制 分别称取一定量的西维因、克百威农药,用甲醇配制成质量浓度为 10 mg/L 的标准溶液。再分别用水稀释成质量浓度

为 0.5, 0.25, 0.1, 0.75, 0.05, 0.025, 0.01, 0.0075, 0.005 mg/L 不同痕量浓度的西维因、克百威标准使用溶液, 保存于 4 °C 的冰箱中待用。

5.2 实验方法

1) 设置数据采集系统的参数, 氙灯的激发时间略大于 CCD 的移位脉冲时间, 因农药荧光较弱, 实验中设置氙灯的激发时间为 100 ms, 根据情况可调。

2) 将光纤测量探头浸没于被测样品中, 由低浓度至高浓度逐个测量不同浓度的农药样品的荧光光谱。

3) 测量结束, 将光谱数据读入上位机进行光谱数据处理分析和光谱显示。

5.3 农药荧光光谱分析

利用所设计的荧光光纤测量系统对西维因、克百威农药的标准溶液分别进行了荧光光谱测量, 所得光谱如图 2, 图 3 所示(以样品质量浓度 0.1 mg/L 为例)。

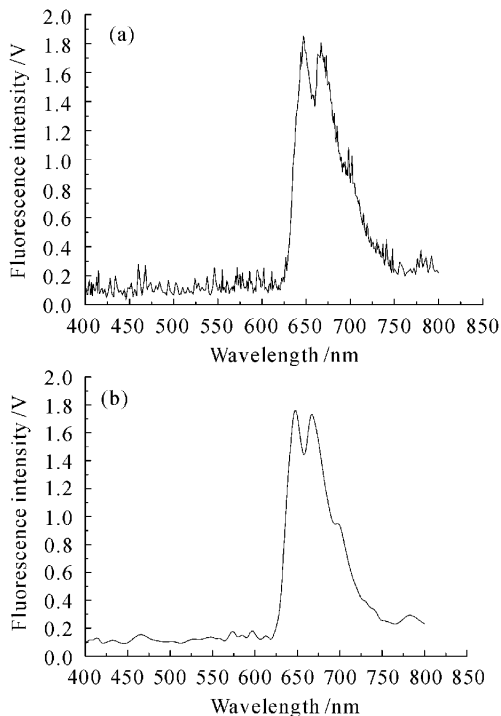


图 2 西维因的荧光光谱

(a) 去噪前光谱; (b) 去噪后光谱

Fig. 2 Fluorescence spectrum of carbaryl

(a) before preprocessing; (b) after preprocessing

图 2(a), 图 3(a) 是由仪器采集的荧光光谱原始数据得到, 其中有大量的高频和低频噪声以及背景噪声等, 表现为谱线上有大量的毛刺、波动、不平滑,

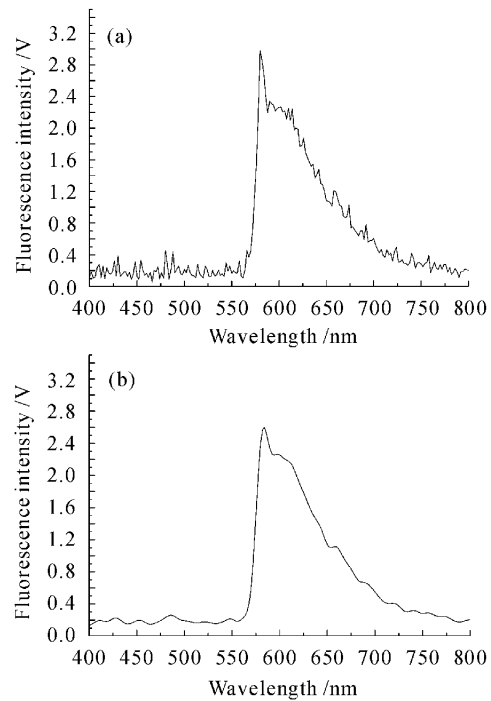


图 3 克百威的荧光光谱

(a) 去噪前光谱; (b) 去噪后光谱

Fig. 3 Fluorescence spectrum of carbofuran

(a) before preprocessing; (b) after preprocessing

不能正确反映所测样品的真实信息。采用小波变换技术对光谱进行平滑、滤波、去噪等处理后获得了如图 2(b), 图 3(b) 所示的清晰的荧光光谱。由各图可以看出, 平滑以后的光谱基本形状未变, 而噪声影响明显减小。对于有荧光特性的物质, 有着自己的光谱特征, 借此可以通过光谱图对比来进行荧光物质的定性判别^[2]。

5.4 农药浓度的测量

本系统中, 对于很稀的溶液, 荧光强度与浓度的关系可以按照式(3)来进行测算。实验中, 对所有不同浓度的农药溶液进行了测试, 对荧光光谱处理后进行荧光强度计算。获得了西维因和克百威农药的

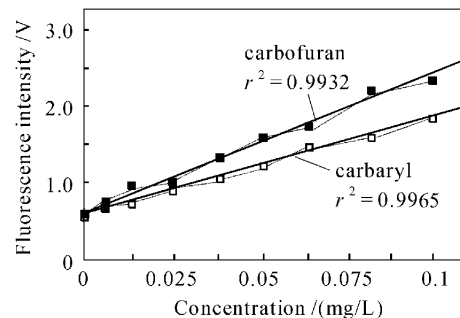


图 4 工作曲线图

Fig. 4 Operation curves of pesticides

工作曲线如图 4 所示。

由实验知,西维因和克百威农药溶液的质量浓度在 0.003~0.1 mg/L 范围内,荧光强度和浓度基本呈线性关系,质量浓度最低检出限(LOD)可达 0.003 mg/L,相对标准偏差(RSD)≤2%。为了验证所提供测量方法的可行性,将实验中测量结果与其他标准方法进行对比(如表 1 所示)。结果表明,

提供的方法对单一种类农药残留浓度的测量,无论在线性范围线性度、精确度以及检测灵敏度方面均优于高效液相色谱法(HPLC)和气相色谱法(GC-MC)。本方法的优点在于操作简单,不需要前期处理,一次测量既能获得光谱图又可以通过计算机完成信号处理和定量分析计算,在某些特定农药检测中可以利用光纤探头实现在线测量。

表 1 西维因等农药的不同方法测量结果

Table 1 Results of different methods for the determination of carbaryl and carbofuran

Methods	Samples	Medium	Linearity concentration / (mg/L)	LOD	RSD / %
HPLC	Carbaryl	Vegetable	0.1~0.6	1×10^{-3} mg/kg	4.7
		Surface water	0.0125~20	2×10^{-3} mg/L	2
	Carbofuran	Vegetable	0.001~0.02	2.5×10^{-3} mg/kg	5.6~0.3
		Surface water	0.005~0.02	1.6×10^{-3} mg/L	10~0.3
Optical fiber	Carbaryl	Surface water	0.005~0.5	2.7×10^{-3} mg/L	1.4
Fluorescence	Carbaryl	Cabbage	0.05~0.5	0.02 mg/L	2.6
		Surface water	0.005~0.5	4.0×10^{-3} mg/L	3.2
	Carbofuran	Cabbage	0.05~0.5	0.01 mg/L	4.4

6 白菜中农药残留荧光的定量分析

根据上述测量方法,以白菜为载体,考察荧光光谱法测量克百威和西维因两种混合农药残留的浓度。白菜中 80% 以上是水分,对白菜中的农药残留的测量,实际上可转化为对水中农药含量的测量。先将白菜进行施药处理,制成施药的模拟物,待农药进入白菜体内后,再取白菜汁进行测量。为了方便比较分析,实验时施药的浓度等条件与 5.1.2 甲醇水溶液中农药实验相同。

首先测量了白菜汁的荧光光谱,如图 5 所示。由光谱图可以看出,白菜在 320 nm 紫外光激发下,在可见光区能产生荧光,在 400~560 nm 范围内各有一最大峰和次大峰,在 560~800 nm 范围内有一

波峰,较前两者小。但白菜的荧光强度较小,比农药荧光光谱相差很多,说明白菜在 320 nm 激发光下仅产生微弱荧光。

其次,测量了克百威和西维因农药的混合物在白菜汁中的荧光光谱,如图 6 中光谱曲线 1 所示。图中光谱曲线 2 为白菜汁荧光光谱。光谱曲线 1,2 比较表明,白菜汁在实验中的荧光非常弱,对农药荧光的影响不大。

为了进一步对混合农药的定量分析,将图 6 中克百威和西维因混合物的荧光光谱曲线 1 进行了小波滤波去噪处理,结果如图 7(a) 所示。从图中看出,这时混合农药的荧光光谱重叠严重,为了能将两种物质的光谱分开,采用了导数光谱法进行定量分

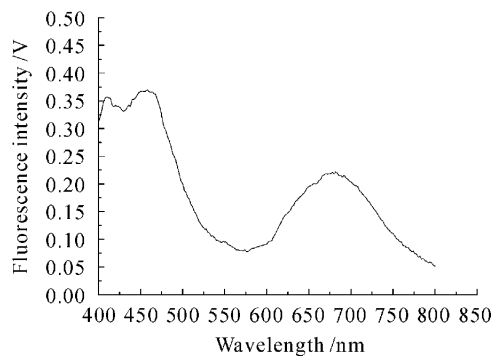


图 5 白菜汁的荧光光谱

Fig. 5 Fluorescence spectrum of Chinese cabbage juice

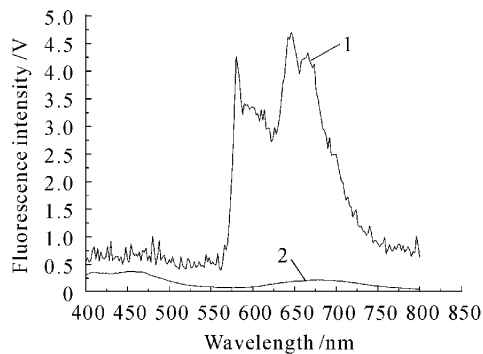


图 6 克百威和西维因在白菜汁中的荧光光谱

Fig. 6 Fluorescence spectrum of carbofuran and carbaryl in Chinese cabbage juice

析^[7,8]。所获得的一阶导数光谱图如图 7(b)所示,图中 1 为克百威的一阶导数光谱,2 为西维因的一阶导数光谱。

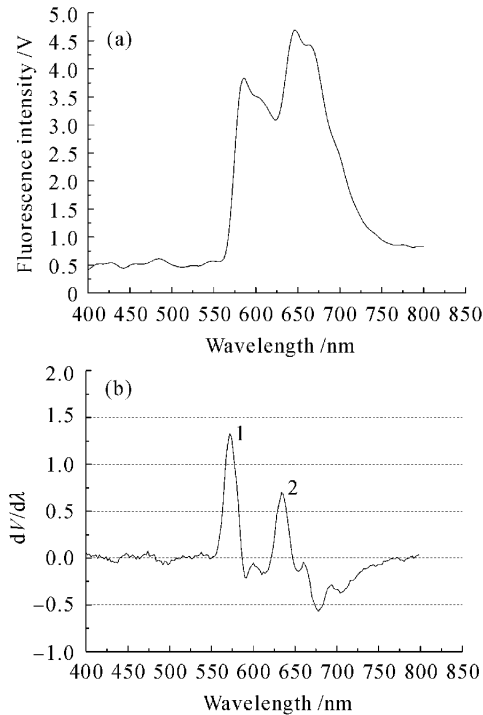


图 7 克百威和西维因在白菜汁中的荧光光谱(处理后)(a)及一阶导数光谱(处理后)(b)

Fig. 7 Fluorescence spectrum of carbaryl and carbofuran in Chinese cabbage after processing (a) and the first-order derivative fluorescence spectrum (b)

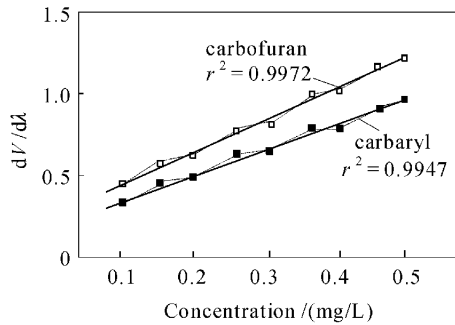


图 8 西维因和克百威的一阶导数光谱工作曲线

Fig. 8 Operation curves of first-order derivative spectrum of carbaryl and carbofuran

为了进一步确定混合物中每个成分的浓度,利用一系列不同浓度的克百威和西维因混合物标准溶液的导数光谱,再利用导数光谱法的峰谷求值法对不同浓度农药混合溶液的导数光谱在一定的波长处求取峰-谷值^[9,10],结合单组分定量分析方法制作标准二组分农药的导数定量工作曲线如图 8 所示,依

此工作曲线将每种农药的浓度求出。

利用图 8 的工作曲线和白菜农药残留的导数光谱考察了二组分农药在白菜中的质量浓度回收率,实验结果如表 2 所示。该回收率结果都接近 100%,测量值相对误差都小于 5%。系统进行农药残留荧光检测的准确度较高,符合定量分析的要求。

表 2 一阶导数光谱法测得白菜中农药的回收率

Table 2 Recovery of pesticides in Chinese cabbage by

first-derivative spectra

Sample	Appended concentration/(mg/L)	Mensuration results/(mg/L)	Recovery/%
Carbaryl	0.20	0.21±0.01	105.00
	0.40	0.42±0.01	105.00
	0.50	0.53±0.02	103.75
Carbofuran	0.20	0.22±0.02	110.00
	0.40	0.44±0.02	110.00
	0.50	0.55±0.025	106.25

7 结 论

基于西维因农药的荧光发光机制,采用荧光分析方法研制了一种可以用于检测痕量农药残留的光纤式全光谱检测仪器。利用设计的仪器对西维因、克百威标准农药及白菜中的西维因、克百威残留浓度进行了实际检测,获得了西维因、克百威农药的荧光光谱图,考察了系统的最低检测浓度及准确度。结果表明,LOD≤0.003 mg/L, RSD≤2%,对白菜中痕量西维因、克百威农药测量回收率接近 100%。实验指标低于我国农药残留限量标准值,性能优于高效液相色谱等其他检测方法。这种仪器的研制成功为国内农药残留污染检测提供了一种新的方法和手段。

参 考 文 献

- Guo Li, Zhang Qingmin. The development of carbamate pesticides residua analysis methods [J]. *J. Tianjin Agricultural University*, 2001, 8(4):15~21
- 郭立,张清敏. 氨基甲酸酯类农药残留分析方法的研究进展[J]. *天津农学院学报*, 2001, 8(4):15~21
- Guo Deji, Sun Hongfei. Spectroscopic Analysis [M]. Chongqing: Chongqing University Press, 1999. 145~147
- 郭德济,孙洪飞. 光谱分析法[M]. 重庆:重庆大学出版社, 1999. 145~147
- Wang Yutian, Liu Rui. Study of fiber-optic fluorescence spectrometer for monitoring carbamate pesticides [J]. *Chinese J. Sensors and Actuators*, 2003, 16(3):318~320
- 王玉田,刘蕊. 监测氨基甲酸酯类农药的光纤荧光光谱仪的

- 研究[J]. 传感技术学报, 2003, **16**(3):318~320
- 4 Wang Yutian, Wang Zhongdong. Study of fluorescence spectrometer for monitoring pesticide residues in vegetables [J]. *J. Appl. Opt.*, 2005, **26**(5):10~12
王玉田,王忠东. 蔬菜中西维因农药残留监测用荧光光谱仪的研究[J]. 应用光学, 2005, **26**(5):10~12
- 5 Wang Zhongdong, Wang Yutian. Study on fluorescence analysis for carbamate pesticides [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2005, **25**(10):1645~1647
王忠东,王玉田. 氨基甲酸酯类农药荧光分析研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2005, **25**(10):1645~1647
- 6 Zhang Jiyan, Yang Guohong, Zhang Baoquan. Development of the mini flat field grating spectrometer [J]. *Acta Optica Sinica*, 2001, **21**(9):1099~1103
张继彦,杨国洪,张保权. 小型平焦场光栅光谱仪的研制[J]. 光学学报, 2001, **21**(9):1099~1103
- 7 Salah Hasoon, Israel Schechter. In situ fluorimetric determination of pesticides on vegetables [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2000, **405**(2):9~15
- 8 Renee D. Jiji, Gary A. Cooper, Karl S. Booksh. Excitation-emission matrix fluorescence based determination of carbamate pesticides and polycyclic aromatic hydrocarbons [J]. *Analytica Chimica Acta*, 1999, **397**(1):61~72
- 9 Wang Zhongdong, Guan Xiaojing, Wang Yutian. Study of fluorescence detection system for pesticides based on charge-coupled devices [J]. *Optical Technique*, 2005, **31**(5):653~658
王忠东,关晓晶,王玉田. 基于 CCD 器件的农药荧光检测系统的研究[J]. 光学技术, 2005, **31**(5):653~658
- 10 Andy Baker, Robert G. M. Spencer. Characterization of dissolved organic matter from source to sea using fluorescence and absorbance spectroscopy [J]. *Science of the Total Environment*, 2004, **333**(10):217~232