

三维荧光结合化学多维校正快速灵敏测定 环境水样中的噻菌灵和双酚 A

孙海博, 吴海龙*, 陈安祺, 孙小东

湖南大学化学化工学院化学生物传感与计量学国家重点实验室, 湖南 长沙 410082

摘要 随着经济的高速发展,环境问题正在日益引起人们的广泛关注。在实际生产中,农药和塑化剂长期存在滥用的问题,使其成为最为广泛的环境污染源并对生态环境、食品、人畜等造成严重的危害。针对环境中农药和塑化剂的残留问题,开发一种灵敏、快速的高效检测分析方法,采用三维荧光结合化学计量学方法用于环境水样中噻菌灵(TBZ)与双酚 A(BPA)的快速灵敏分析。兼顾了三维荧光分析的灵敏度高、信息丰富及化学多维校正方法“数学分离”的显著优势,仅需要简单的预处理过程即可实现 TBZ 和 BPA 的痕量检测。即使分析物之间以及分析物和水样中未知背景干扰之间的光谱存在严重的重叠,基于交替三线性分解(ATLD)算法的二阶校正方法仍能借助其显著的“二阶优势”对其进行解析,并获得可靠的定性定量结果。其中, TBZ 在 $20\sim 200\text{ ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ 范围内线性关系良好($r=0.9999$),而 BPA 在 $40\sim 280\text{ ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ 范围内线性关系良好($r=0.9991$)。TBZ 和 BPA 在两种水样中的平均加标回收率分别为 $96.3\%\sim 99.1\%$ 和 $90.0\%\sim 90.8\%$,且标准偏差均低于 7.2% 。另外,计算品质因子,如灵敏度(SEN)、选择性(SEL)、检测限(LOD)和定量限(LOQ),评估了该方法的准确性。所得结果均令人满意,表明所提出的方法能够用于环境水样中 TBZ 和 BPA 的准确、快速定量分析,为环境中农药和塑化剂的残留问题提供了一种科学有效的监测手段。

关键词 三维荧光;二阶校正;交替三线性分解算法;噻菌灵;双酚 A

中图分类号: X832 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2021)08-2511-07

引言

自工业革命以来社会生产力发展迅速,与此同时环境问题也日益严重。噻菌灵(Thiabendazole, TBZ)是一种苯并咪唑类的杀菌剂,被广泛用于多种作物真菌病害及果蔬的防腐保鲜^[1]。该杀菌剂在农业的广泛应用使得其有可能在土壤、水体及作物中存在残留,对人类具有潜在的毒副作用。双酚 A(Bisphenol A, BPA)是一种重要的有机化工原料,其主要用于聚碳酸酯(PC)、环氧树脂、聚砜树脂等多种高分子材料的合成,能够有效改良塑化制品和金属表面涂层的性能。但有研究表明, BPA 还是一种人体内分泌干扰物,可能扰乱人体正常的内分泌功能,对身体健康造成一定的负面影响^[2]。根据中国最新修订国家生活饮用水卫生标准 GB 5749—2006 中规定饮用水中 BPA 的限量值必须 $\leq 0.01\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。有报道曾指出儿童性早熟、癌症及新陈代谢紊乱所导致的肥胖也

和 BPA 有关^[3],建立同时测定环境样本中 TBZ 和 BPA 的方法具有重要的意义。

噻菌灵和双酚 A 的结构式如图 1 所示。

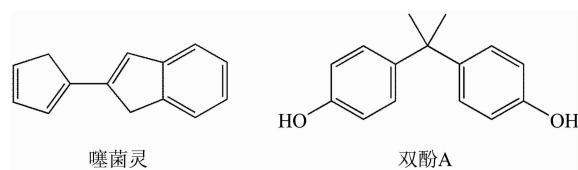


图 1 噻菌灵和双酚 A 的结构式

Fig. 1 The chemical structure formulas of thiabendazole and bisphenol A

目前国内外对上述两种物质的检测方法主要包括电化学法^[4]、荧光法^[1, 5]、液相色谱法^[6-8]、液质或气质联用法等^[9-10],其中荧光法因具有简单、快速、无损、灵敏度高及实时原位等优点而备受分析家的青睐。然而,由于荧光光谱谱

收稿日期: 2020-07-08, 修订日期: 2020-11-29

基金项目: 国家自然科学基金项目(21775039)资助

作者简介: 孙海博, 1998 年生, 湖南大学化学化工学院本科生 e-mail: 735456088@qq.com

* 通讯作者 e-mail: hlwu@hnu.edu.cn

带通常较宽,致使荧光分析面临选择性不足的问题,尤其是待测体系中的荧光信号严重重叠时,大大限制了荧光分析技术在多个领域的应用。

将荧光技术与化学计量学方法相结合的绿色分析策略可以很好地解决传统荧光分析法选择性不足这一难题。采用基于“数学分离”特性的化学计量学方法对复杂体系中的重叠荧光信号进行数学分辨,进而实现对感兴趣分析物的精准定量

分析,凸显化学计量学方法独特的“二阶优势”。迄今,此类分析策略已被广泛用于生物、医药、环境及食品等多个领域中复杂体系的精准定量分析^[11-12]。本研究采用三维荧光结合基于交替三线性分解(ATLD)算法的化学计量学方法,用于环境水样中 TBZ 和 BPA 的同时检测分析,为环境中污染物的快速监测提供了新的思路与手段。实验流程图如图 2 所示。

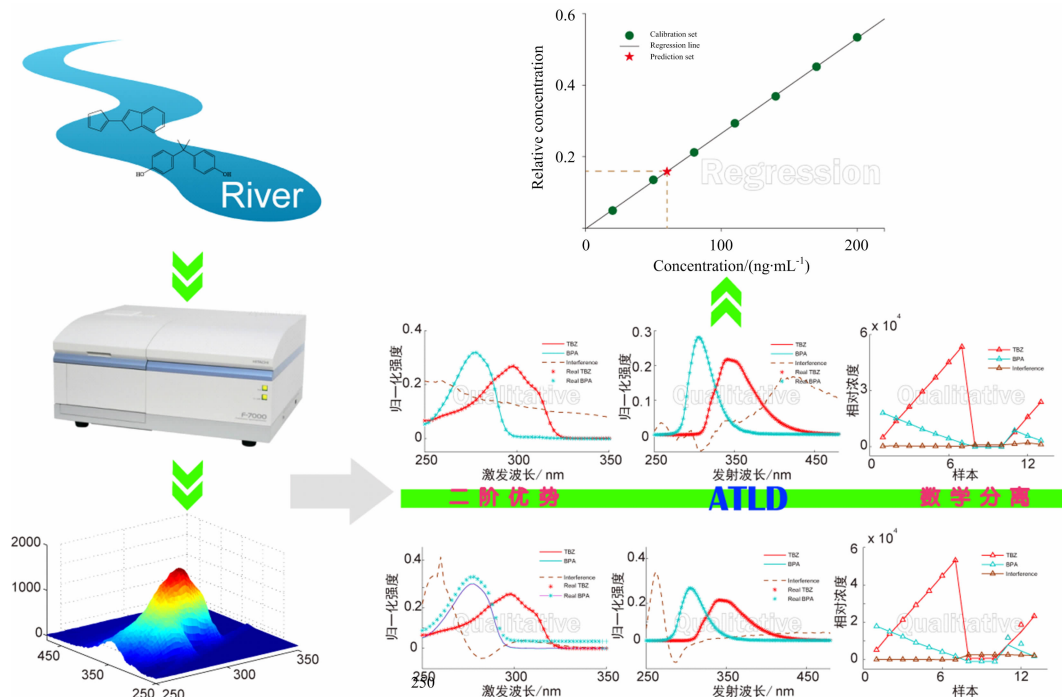


图 2 ATLD 算法结合三维荧光分析策略的实验流程图

Fig. 2 The flow chart of excitation matrix fluorescence coupled with ATLD algorithm

1 原理

1.1 用于三维荧光数据的三线性成分模型

单个样本经三维荧光分析测量可以获得一个大小为 $I \times J$ 的信号矩阵,其中 I 为激发波长通道数, J 为发射波长通道数。在对包含校正集和预测集的总共 K 个样本进行量测后,可以将多个样本的二维信号矩阵沿着样本 k 的方向堆叠获得大小为 $I \times J \times K$ 的三维数阵 \mathbf{X} 。当样品为稀溶液且不包括或扣除瑞利散射和拉曼散射等非线性因素时,这样的三维数阵具有内在的三线性数学结构,其中每个元素 x_{ijk} 可以表示为

$$x_{ijk} = \sum_{n=1}^N a_{in} b_{jn} c_{kn} + e_{ijk}$$

for $i = 1, \dots, I; j = 1, \dots, J; k = 1, \dots, K$ (1)

其中 x_{ijk} 表示样本 k 在第 i 个激发波长和第 j 个发射波长下的荧光强度; a_{in} , b_{jn} 和 c_{kn} 分别为激发光谱轮廓矩阵 $\mathbf{A}_{I \times N}$ 、发射光谱轮廓矩阵 $\mathbf{B}_{J \times N}$ 和相对浓度矩阵 $\mathbf{C}_{K \times N}$ 的元素; N 表示所有有荧光响应的组分数,包括感兴趣分析物、背景及未知干扰; e_{ijk} 为三维残差数阵 \mathbf{E} 中的元素。

1.2 交替三线性分解(ATLD)算法

ATLD 算法由 Wu 等于 1996 年提出^[13],是基于 PARAFAC 改良的二阶校正算法。ATLD 创造性地采用基于改进的切尾奇异值分解计算 MP 广义逆的迭代策略和提取对角元操作。ATLD 基于切片矩阵的形式进行三线性模型的分解,因此其具有所需计算内存少,运算效率高及收敛迅速等优点。ATLD 算法在三个维度上的损失函数如式(2)~式(4)

$$\sigma_1 = \sum_{k=1}^K \| \mathbf{X}_{:,k} - \mathbf{A} \text{diag}(c_{(k)} \mathbf{B}^T) \|_F^2 \quad (2)$$

$$\sigma_2 = \sum_{i=1}^I \| \mathbf{X}_{i,:} - \mathbf{B} \text{diag}(a_{(i)} \mathbf{C}^T) \|_F^2 \quad (3)$$

$$\sigma_3 = \sum_{j=1}^J \| \mathbf{X}_{:,j} - \mathbf{C} \text{diag}(b_{(j)} \mathbf{A}^T) \|_F^2 \quad (4)$$

基于最小二乘原理,对以上损失函数进行交替最小化以实现模型的分解,获得具有明确物理意义的轮廓矩阵 \mathbf{A} , \mathbf{B} 和相对浓度矩阵 \mathbf{C}

$$\mathbf{a}_{(i)}^T = \text{diag}[\mathbf{B}^+ \mathbf{X}_{i,:} (\mathbf{C}^T)^+], \text{ for } i = 1, 2, \dots, I \quad (5)$$

$$\mathbf{b}_{(j)}^T = \text{diag}[\mathbf{C}^+ \mathbf{X}_{:,j} (\mathbf{A}^T)^+], \text{ for } j = 1, 2, \dots, J \quad (6)$$

$$\mathbf{c}_{(k)}^T = \text{diag}[\mathbf{A}^+ \mathbf{X}_{:,k} (\mathbf{B}^T)^+], \text{ for } k = 1, 2, \dots, K \quad (7)$$

式(5)~式(7)中,“+”指 Moore-Penrose 广义逆; $x_{i,:}$, $x_{:,j}$,

$x_{.k}$ 分别表示三维响应数阵 \mathbf{X} 三个方向的切面, 而 $a_{(i)}$, $b_{(j)}$, $c_{(k)}$ 分别表示相对激发光光谱矩阵 \mathbf{A} 、相对发射光谱矩阵 \mathbf{B} 和相对浓度矩阵 \mathbf{C} 中第 i 行、第 j 行和第 k 行。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

三维荧光的测量在配备有氙灯的日立 F-7000 荧光分光光度计(Hitachi, 日本)上进行。仪器的参数设置: 激发和发射狭缝宽度为 5 nm; 激发波长范围为 250~350 nm; 发射波长范围为 250~480 nm; 步长均为 2 nm; 电压为 700 V。所有样本的荧光量测均使用同一个规格为 1.00 cm 的石英样品池。荧光数据均以文本格式导出并保存。本工作中使用的所有程序都是在 MATLAB 环境下编写, 并在预装 Windows7 操作系统的个人计算机上进行。

噻菌灵(TBZ)和双酚 A(BPA, 99.8%)的分析标准品均由阿拉丁试剂公司(中国上海)提供。甲醇为色谱纯, 购于欧普森(Oceanpak, 哥德堡, 瑞典)。

2.2 实验步骤与光谱采集

噻菌灵(TBZ, $50 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)和双酚 A(BPA, $50 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)的储备液分别通过甲醇溶解适量的分析标准品并定容到 10.00 mL 的棕色容量瓶中制备得到, 并储存在 4 °C 的冰箱中待用。测试当天, 分别精准移取适量的储备液, 用甲醇稀释并配置成 $5 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的 TBZ 和 $5 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的 BPA 的工作液。

实验使用的环境水样分别采集于桃子湖和湘江(中国长沙), 在分析前均存储于 4 °C 的冰箱中待用。在进行荧光分析前, 分别对两种水样进行的简单的预处理, 步骤如下: 使用 $0.45 \mu\text{m}$ 的滤膜对采集的水样过滤以去除悬浮杂质; 移取 5.0 mL 的水样并在 35 °C 的温和氮气旋蒸至干; 残渣用纯甲醇复溶至 10.00 mL 棕色容量瓶后进行分析。

在分析物的线性范围内制备了含 7 个标准样本的校正集(C01—C07), 用于分析物校正模型的建立。两个目标分析物 TBZ 和 BPA 的浓度根据 $U_7(7^2)$ 均匀设计确定, 线性浓度范围分别为: 20~200 和 40~280 $\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。由于 TBZ 和 BPA 均未能在两种环境水样中检出, 因此设计了两组环境水样的加标预测样本, 用于所提策略准确度的考察, 配置方法如下: 分别向桃子湖、湘江两种环境水样在进行上述预处理后, 加入不同浓度的混合作液制备得到桃子湖加标预测样(P01—P03)、湘江加标预测样(Q01—Q03)。此外, 分别配制了空白桃子湖水样(P00)和空白湘江水样(Q00), 用于方法检测限及定量限的计算。所有设计的样本浓度见表 1。上述所有样本均使用纯甲醇定容于 10.00 mL 棕色容量瓶中, 充分摇匀后进行三维荧光的量测, 每个样本最终可以得到一个激发发射矩阵数据。

3 结果与讨论

3.1 三维荧光光谱分析

TBZ 和 BPA 在甲醇介质中具有天然的荧光, 因此可以

表 1 校正集和预测集中噻菌灵和双酚 A 的浓度设计

Table 1 The designed concentrations of TBZ and BPA in calibration set and prediction set

样本	浓度/($\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$)		桃子湖水样/mL	湘江水样/mL
	噻菌灵	双酚 A		
C01	20.00	280.00		
C02	50.00	240.00		
C03	80.00	200.00		
C04	110.00	160.00		
C05	140.00	120.00		
C06	170.00	80.00		
C07	200.00	40.00		
P00			5.0	
P01	30.00	150.00	5.0	
P02	60.00	100.00	5.0	
P03	90.00	50.00	5.0	
Q00				5.0
Q01	30.00	150.00		5.0
Q02	60.00	100.00		5.0
Q03	90.00	50.00		5.0

借助荧光技术实现对 TBZ 和 BPA 的检测分析。然而, 两种分析物的原始光谱在选定的激发波长范围 250~350nm 和发射波长范围 250~480 nm 内均存在严重的瑞利和拉曼散射。上述非三线性因素将会导致三维数据偏离三线性成分模型并严重影响解析结果, 因此在进行三线性分解前需扣除干扰。采用插值法^[14]对瑞利和拉曼散射的数据区域进行处理。图 3 展示了扣除散射后的校正样 C04、空白桃子湖水样 P00、空白湘江水样 Q00 以及湘江水加标样 Q02 的三维荧光光谱图。从图 3(a)可以观察到两个特征荧光峰, 其中 TBZ 的特征荧光峰位于激发 278 nm 与发射 304 nm 处, BPA 的特征荧光峰位于激发 298 nm 与发射 340 nm 处, 两种分析物的荧光峰存在部分重叠。从图 3(b)和(c)可以发现真实水样的背景荧光较弱, 表明真实水样中存在有荧光响应的未知干扰较少。然而, 由于两种目标分析物的荧光峰存在着部分重叠, 基于传统单变量校正的荧光分析方法无法实现对实际环境水样中 TBZ 和 BPA 的残留量进行直接、快速、选择性定量检测。因此提出采用基于“数学分离”特性的化学计量学方法用于上述问题的解决。

3.2 三线性成分模型组分数的确定

在三线性成分模型的建立过程中, 首先确定适当的组分数(N)对三维数阵的分解很重要。为了保证预测结果的准确性, 有必要对组分数进行预估计。采用核一致诊断法(CORCONDIA)^[15]对三维数据阵的组分数(即化学秩)进行估计。该方法的核一致数值是估计组分数的函数, 当核一致数值从较高的数值(约 60%)迅速降至较低值时, 即表明最佳组分数已经被估计出来。核一致测试的结果表明两种环境水样模型的最优组分数均为 3, 分别对应于两种目标分析物 TBZ 和 BPA, 以及将实际环境水样基质中复杂的未知干扰拟合为 1 个组分。

3.3 两种实际水样中噻菌灵和双酚 A 的定量分析

选用 ATLD 算法在选取组分数为 3($N=3$)时对由校正

集、空白湖(河)水样、湖(河)水加标预测样所构成的三维数据阵进行分解,解析获得的归一化激发光谱、归一化发射光谱及相对浓度分别如图 4(a1, a2, b1, b2, c1, c2)所示。

其中, A1, B1 与 C1 为桃子湖水样的解析结果, A2, B2 与 C2 为湘江水样的解析结果。可以看到,即使 TBZ 和 BPA 的荧光光谱存在部分重叠,且真实水样中存在的未知背景干扰与两种分析物的光谱相重叠,ATLD 算法仍然能够分辨得到 TBZ 和 BPA 的定性(激发光谱轮廓、发射光谱轮廓)、定量(相对浓度矩阵)信息。其中,两种目标分析物的解析谱图与相应的真实光谱轮廓几乎完全吻合,初步表明通过所建模型和方法分辨得到的目标分析物激发发射光谱是可靠的。此

外,利用解析得到两种分析物的相对浓度信息分别构建伪标准曲线,用于两种环境水样加标预测集中 TBZ 和 BPA 含量的预测。表 2 给出了算法解析两组加标水样的预测结果。在湖水和河水加标样中, TBZ 的平均回收率分别为 $96.3\% \pm 3.2\%$ 和 $99.1\% \pm 1.4\%$, BPA 的平均回收率分别为 $90.0\% \pm 2.4\%$ 和 $90.8\% \pm 7.2\%$,且每个加标样本的加标回收率均接近 100%。此外,分析物在两种加标水样中的预测均方根误差(RMSEP)均小于 $19.42 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$,上述结果表明所发展的方法能够很好地预测环境水样中的 TBZ 和 BPA,其分析结果令人满意。

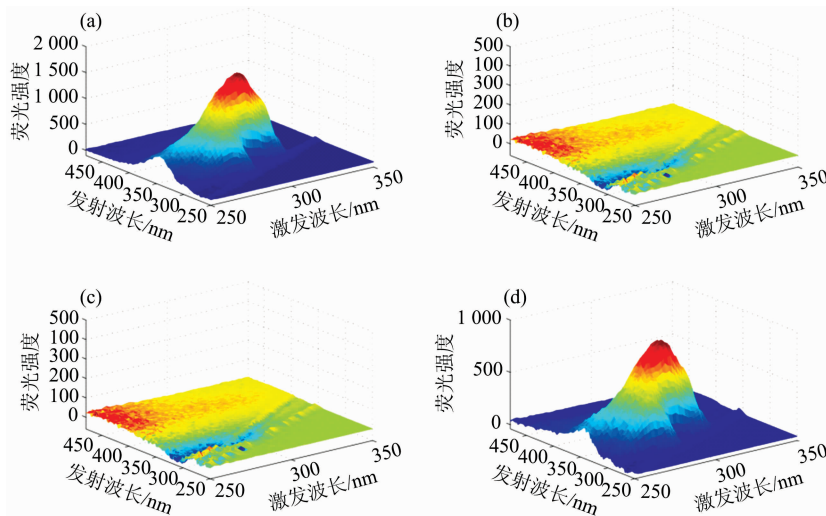


图 3 三维荧光光谱图

(a): 校正样 C04; (b): 空白桃子湖样本 P00; (c): 空白湘江水样本 Q00; (d) 湘江水加标样本 Q02

Fig. 3 The excitation-emission matrix fluorescence spectra

(a): A calibration sample C04; (b): A blank water sample P00 of Taozihu Lake;

(c): A blank water sample Q00 of the Xiangjiang River; (d): A prediction water sample Q02 of the Xiangjiang River

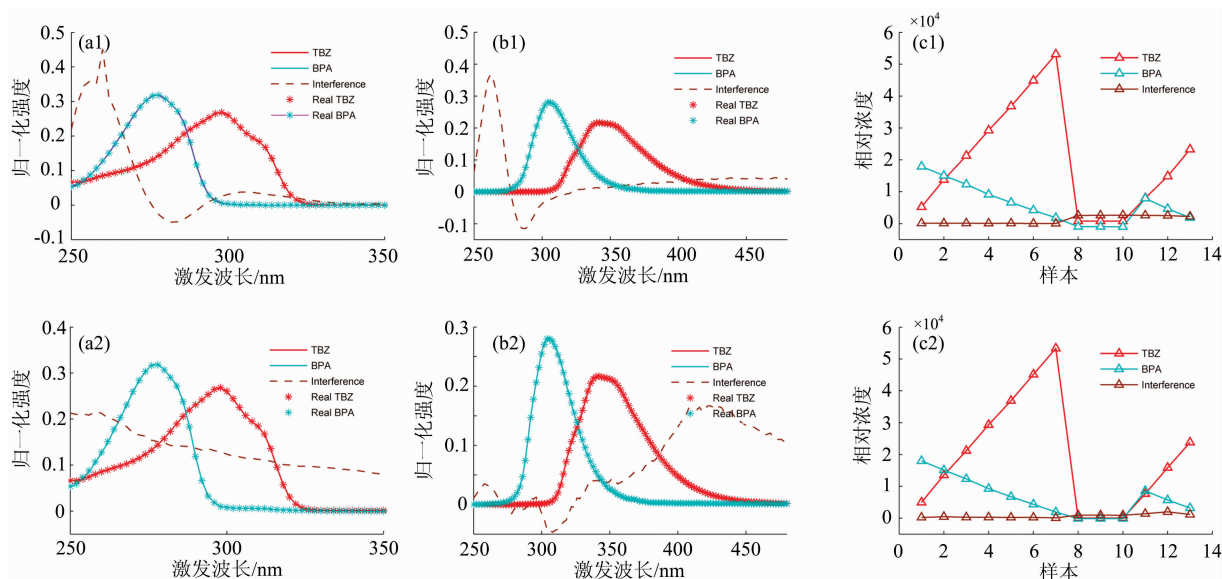


图 4 ATLD 算法解析湖水与河水所获得的归一化激发光谱(a1, a2), 归一化发射光谱(b1, b2)及相对浓度(c1, c2)

Fig. 4 The normalized excitation profiles (a1, a2), normalized emission profiles (b1, b2) and relative concentration profiles (c1, c2) of lake and river samples resolved by ATLD algorithm

表 2 ATLD 算法解析湖水和河水中噻菌灵和双酚 A 获得的浓度预测及回收率结果

Table 2 The prediction and recovery results of TBZ and BPA for lake and river samples

样本	添加值/(ng · mL ⁻¹)		预测值/(ng · mL ⁻¹)		回收率/%	
	TBZ	BPA	TBZ	BPA	TBZ	BPA
P01	30.00	150.0	29.66	135.8	98.9	90.5
P02	60.00	100.0	55.58	87.36	92.6	87.4
P03	90.00	50.00	87.59	46.07	97.3	92.1
	平均回收率±标准偏差/%				96.3±3.2	90.0±2.4
Q01	30.00	150.0	29.22	129.8	97.4	86.5
Q02	60.00	100.0	60.00	86.70	100.0	86.7
Q03	90.00	50.00	89.82	49.58	99.8	99.2
	平均回收率±标准偏差/%				99.1±1.4	90.8±7.2

3.4 品质因子与结果对比

为了评估所发展方法的性能,对灵敏度(SEN)、选择性(SEL)、检测限(LOD)及定量限(LOQ)等分析品质因子参数进行了研究。这些分析品质因子的求解均基于净分析信号(NAS)估计方法,详细理论及相应计算公式参考文献[16]。表 3 给出了 TBZ 和 BPA 分别在桃子湖、湘江两种环境水样中的分析品质因子。可以看到, TBZ 和 BPA 在湖水和河水中的选择性分别在 0.55~0.76 和 0.66~0.74 的范围内。此外,由于 TBZ 在单位浓度下的荧光强度高于 BPA,因此其灵敏度也相对较高。本工作中,在无需对环境水样进行浓缩富集等繁琐预处理步骤的前提下,采用 ATLD 算法分别解析两种真实环境水样,仍能得到较低检测限。TBZ 和 BPA 的检测限分别低于 0.25 和 0.65 ng · mL⁻¹,能够满足对真实环境水样的检测要求。

表 4 总结了所提方法与其他方法的比较。相比于其他方法,本工作所发展方法在仅进行了简单样本预处理的情况

下,所得的两种分析物的检测限相当甚至更低,回收率也更好,进而凸显了基于“数学分离”的化学计量学方法在环境分析领域中的巨大潜力。

表 3 ATLD 算法解析湖水与河水中噻菌灵与双酚 A 所得的分析品质因子结果

Table 3 Analytical figures of merit of TBZ and BPA in lake and river samples obtained by ATLD algorithm

品质因子	选择性 SEL	灵敏度 SEN/(mL · ng ⁻¹)	检测限 LOD/(ng · mL ⁻¹)	定量限 LOQ/(ng · mL ⁻¹)
湖水				
TBZ	0.76	199.38	0.07	0.22
BPA	0.74	50.36	0.65	1.97
河水				
TBZ	0.55	147.23	0.25	0.75
BPA	0.66	44.21	0.19	0.59

表 4 本方法与测定 BPA 和 TBZ 的其他方法的比较

Table 4 Comparison of the present work with other methods for determination of BPA and TBZ

分析手段	预处理方法	分析物	检测限	回收率	文献
高效液相色谱-紫外检测器	磁性固相萃取	BPA	3.05 ng · mL ⁻¹	86%~99%	[17]
高效液相色谱-荧光检测器	磁性分子印迹固相萃取法	BPA	0.3 μg · mL ⁻¹	72%~113%	[18]
高效液相色谱-荧光检测器	分子印迹固相萃取法	BPA	1.32 μg · mL ⁻¹	86%~111%	[19]
三维荧光光谱	/	TBZ	4 ng · mL ⁻¹	79%~128%	[20]
同步荧光法	/	TBZ	0.17 ng · mL ⁻¹	99%~103%	[21]
三维荧光光谱	/	BPA	0.07~0.25 ng · mL ⁻¹	87%~99%	本工作
		TBZ	0.19~0.65 ng · mL ⁻¹	93%~100%	

4 结 论

发展了一种基于 ATLD 算法的化学计量学方法结合三维荧光技术的分析策略用于环境水样中 TBZ 和 BPA 的同时检测分析。借助化学计量学 ATLD 算法“数学分离”的特性及显著的“二阶优势”,即使目标分析物之间、分析物与真实水样中的未知干扰之间的荧光信号存在重叠的现象,该方法仍能实现对其的准确分辨,并获得令人满意的定性定量分析结果。此外,所研究的方法已成功应用于真实湖水及河水中

TBZ 和 BPA 的快速灵敏分析, TBZ 和 BPA 在湖水和河水的加标回收率分别在 87.4%~97.3%与 86.5%~100.0%的范围内,方法的选择性较高(均高于 0.55)且检测限较低(均低于 1.97 ng · mL⁻¹),能够满足对真实环境水样的检测要求。值得一提的是,相较于已发表的相关文献,本工作在样本预处理更为简单的前提下,目标分析物的检测限和回收率相当甚至略优,凸显了基于“数学分离”的化学计量学方法在复杂的环境分析领域中的巨大潜力。该策略具有快速、经济、灵敏等优点,且无需繁琐复杂的样本预处理步骤,有望发展成为环境样本中危害物的快速灵敏分析方法。

References

- [1] Murillo Pulgarin J A, Garcia Bermejo L F, Becedas Rodriguez S. Food Analytical Methods, 2018, 11(2): 394.
- [2] Pellegrino Vidal R B, Ibanez G A, Escandar G M. Talanta, 2015, 143: 162.
- [3] Manikkam M, Tracey R, Guerrero-Bosagna C, et al. PLOS ONE, 2013, 8(1), e55387.
- [4] Li J, Kuang D, Feng Y, et al. Microchimica Acta, 2011, 172(3-4): 379.
- [5] Chen Y, Wu H L, Sun X D, et al. Spectrochimica Acta Part A-Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2019, 216: 283.
- [6] Liu X, Zhang X, Zhang H, et al. Journal of Chromatographic Science, 2008, 46(7): 596.
- [7] Pellegrino Vidal R B, Ibanez G A, Escandar G M. Talanta, 2016, 159: 336.
- [8] Arenas R V, Rahman H, Johnson N A. Journal of AOAC International, 1996, 79(2): 579.
- [9] Yoshioka N, Akiyama Y, Teranishi K. Journal of Chromatography A, 2004, 1022(1-2): 145.
- [10] Zimmers S M, Browne E P, O'Keefe P W, et al. Chemosphere, 2014, 104: 237.
- [11] ZHANG Hui, WANG Shu-tao, ZHANG Li-juan, et al(张 慧, 王书涛, 张立娟, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2020, 40(2): 506.
- [12] OUYANG Yang-zi, WU Hai-long, FANG Huan, et al(欧阳洋子, 吴海龙, 方 焕, 等). Fine Chemical Intermediates(精细化工中间体), 2019, 49(3): 64.
- [13] Wu H L, Shibukawa M, Oguma K. Journal of Chemometrics, 1998, 12(1): 1.
- [14] Bahram M, Bro R, Stedmon C, et al. Journal of Chemometrics, 2006, 20(3-4): 99.
- [15] Bro R, Kiers H A L. Journal of Chemometrics, 2003, 17(5): 274.
- [16] Olivieri A C. Chemical Reviews, 2014, 114(10): 5358.
- [17] Reyes-Gallardo E M, Lucena R, Cárdenas S, et al. Microchemical Journal, 2016, 124: 751.
- [18] Xu Z, Ding L, Long Y, et al. Analytical Methods, 2011, 3(8): 1737.
- [19] O'Mahony J, Moloney M, McCormack M, et al. Journal of Chromatography B, 2013, 931: 164.
- [20] Piccirilli G N, Escandar G M. Analyst, 2010, 135(6): 1299.
- [21] Pulgarin J A M, Bermejo L F G, Rodriguez S B. Food Analytical Methods, 2018, 11(2): 394.

Determination of Thiabendazole and Bisphenol A in Environmental Water Samples Using Excitation-Emission Matrix Fluorescence Coupled With Chemical Multi-Way Calibration Method

SUN Hai-bo, WU Hai-long*, CHEN An-qi, SUN Xiao-dong

State Key Laboratory of Chemo/Biosensing and Chemometrics, College of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China

Abstract As the economy is making high-speed progress, and environmental issues have raised people's attention. Long-term abuse of pesticides and plasticizers in the actual production makes them the most pervasive environmental pollution source. Moreover, this issue does severe harm to ecotope, food stuff and human and animal, etc. In this paper, to solve the residual pesticides and plasticizers issue, a fast, sensitive and effective analysis strategy that the three-dimensional fluorescence spectroscopy coupled with the chemometrics-based method was developed for simultaneous determination of thiabendazole (TBZ) and bisphenol A (BPA) in environmental water samples. This analysis strategy gives consider both high sensitivity and abundant information of three-dimensional fluorescence spectroscopy and the significant advantage of "mathematical separation" of the chemical multi-way calibration method. It can achieve the trace analysis for TBZ and BPA only need simple pretreatment. Although the fluorescence spectra of TBZ and BPA overlapped each other and unknown interferences coexisted in the matrices, reliable qualitative and quantitative results were obtained by the proposed method with the help of a significant "second-order advantage". TBZ had a good linear relationship ($r=0.999\ 9$) in range of $20\sim 200\ \text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$, while BPA had good linear relationship ($r=0.999\ 1$) in $40\sim 280\ \text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$. In two kinds of environmental water samples, the obtained average recoveries of TBA and BPA were $96.3\%\sim 99.1\%$ and $90.0\%\sim 90.8\%$, respectively. Meanwhile, the standard deviations were less than 7.2% . In order to evaluate the performances of the proposed method, the figures of merit such as sensitivity (SEN), selectivity (SEL), the limit of detection (LOD) and limit of quantification (LOQ) were investigated. The satisfactory results indicated that

it might be promising as an effective strategy for rapidly and accurately quantifying TBZ and BPA in complex environmental water samples. So this work provides an effective and scientific monitoring tool for pesticides and plasticizers residues.

Keywords Excitation-emission matrix fluorescence; Second-order calibration; Alternating trilinear decomposition algorithm; Thiabendazole; Bisphenol A

(Received Jul. 8, 2020; accepted Nov. 29, 2020)

* Corresponding author