

文章编号:1000-2367(2018)05-0061-07

DOI:10.16366/j.cnki.1000-2367.2018.05.010

# 环境样品中敌百虫的流动注射化学发光法测定及反应机理探讨

杨波<sup>1</sup>, 范顺利<sup>2</sup>, 秦歌<sup>3</sup>, 朱桂芬<sup>2</sup>

(1.新乡市排水工程有限公司,河南 新乡 453000;2.河南师范大学 环境学院,黄淮水环境与污染防治省部共建教育部重点实验室,河南省环境污染控制重点实验室,河南 新乡 453007;3.新乡学院 生命科学技术学院,河南 新乡 453000)

**摘要:**利用敌百虫在碱性介质中能够增敏鲁米诺-铁氰化钾体系产生的化学发光性能,建立了一种测定敌百虫的流动注射化学发光分析新方法,并对反应机理进行了探讨.在最佳实验条件下,对实际环境水样和蔬菜样品中残留的敌百虫进行测定,结果显示,其加标回收率在86.4%~94.8%之间,相对标准偏差为1.03%~1.83%;该方法的线性范围为 $5 \times 10^{-7} \sim 5 \times 10^{-3}$  g/L,检测限为 $1.13 \times 10^{-7}$  g/L.

**关键词:**敌百虫;流动注射;化学发光;固相萃取;环境样品

**中图分类号:**X839.2

**文献标志码:**A

敌百虫是一种高效、低毒、广谱的有机磷杀虫剂.它对害虫有较强的胃毒作用,兼有触杀作用,对植物具有渗透性,适用于蔬菜、水稻、麦类、果树、桑树、茶树、棉花等作物上的咀嚼式口器害虫及家畜寄生虫、卫生害虫的防治.由于敌百虫投入使用时间长,并广泛应用于农林、园艺、畜牧、卫生等方面,导致其在环境中的残留十分常见<sup>[1]</sup>.长期接触敌百虫可抑制胆碱酯酶的产生,造成神经生理功能紊乱;短期内接触大剂量可引起急性中毒<sup>[2-3]</sup>.近年来,化学农药具有的环境激素效应得到日益增多的关注<sup>[4]</sup>,敌百虫已经被选入我国环境激素类农药优先名录<sup>[5]</sup>,有关其对生物内分泌干扰的研究也在不断深入<sup>[6-7]</sup>,对敌百虫的测定要求也越来越高.

敌百虫的化学名称为O,O-二甲基-2,2,2-三氯-1-羟基乙基磷酸酯,目前,对其含量的测定方法主要有气相色谱、高效液相色谱法以及二者与其他方法的联用<sup>[8-11]</sup>、生物传感器和电化学法<sup>[12-14]</sup>、毛细管电泳法<sup>[15]</sup>、分子印迹与其他测定方法的联用<sup>[16-18]</sup>等.上述方法中气相色谱法测定重现性较差,液相色谱法成本高周期长,分子印迹与其他方法联用程序复杂,使得这些方法对敌百虫的测定不能广泛应用.近年来研究者尝试采用化学发光法对毒死蜱、乐果等有机磷农药进行测定<sup>[19-21]</sup>,取得了令人满意的效果.

在碱性条件下,鲁米诺能被铁氰化钾氧化而产生微弱的化学发光,而敌百虫对该体系具有显著的信号增强作用.因此本文研究了鲁米诺-铁氰化钾-敌百虫发光新体系,结合流动注射技术建立了一种快速测定敌百虫的分析方法,并与固相萃取技术联用,进行样品的预处理,成功用于环境水体和蔬菜样品中敌百虫的含量测定.此方法检出限达到 $1.13 \times 10^{-7}$  g/L,灵敏度高于其他测定方法,具有预处理简单,测定快速,便于实际样品分析,测定范围宽,灵敏度高,重现性好的优点.此外,对实验测定体系的反应机理进行了探讨,这对化学发光技术测定结构相近的有机磷农药时,发光体系的选取及实验条件的确定具有一定的参考意义.

收稿日期:2018-04-04;修回日期:2018-05-11.

基金项目:河南省基础与前沿技术研究计划项目(132300413209)

作者简介:杨波(1977-),女,河南新乡人,新乡市排水工程有限公司环境工程师,硕士,主要从事环境化学与环境工程研究,E-mail:yangbo2003@qq.com.

通信作者:范顺利(1966-),男,河南辉县人,河南师范大学教授,主要从事环境化学与污染物控制研究,E-mail:shunlifan@htu.cn.

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

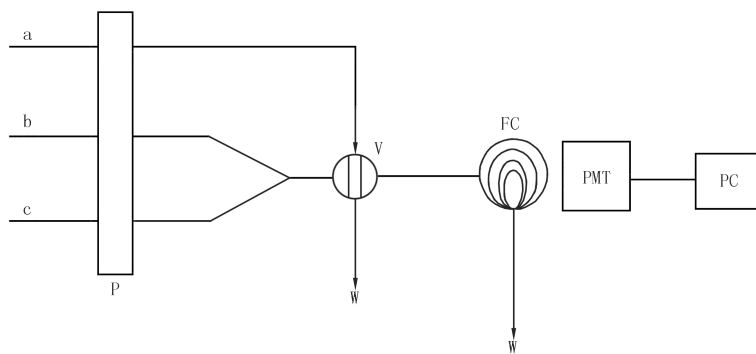
多功能化学发光检测仪(IFFS-A型,西安瑞迈电子科技有限公司);荧光分光光度计(RF-540型,日本岛津公司);双光束紫外可见分光光度计(TU-1900型,北京普析通用仪器有限公司);旋转蒸发仪(RE-5285A型,上海亚荣生化仪器厂);氮吹浓缩仪(Turbo Vap™ LV型,美国 Zymrak 公司);Supelclean Envi-18 固相萃取小柱(3 mL,500 mg,美国 Supelco 公司);电热恒温振荡水槽(DKZ-1型,上海精宏实验设备有限公司);循环水式多用真空泵(SHB-Ⅲ型,长城科工贸仪器公司)。

鲁米诺储备液( $1.0 \times 10^{-3}$  mol/L)的制备:称取鲁米诺(SIGMA,美国)0.044 3 g,用 0.2 mol/L 的氢氧化钠溶解后,定容至 250 mL,4 °C 避光放置 7 d 后使用;铁氰化钾储备液( $1.0 \times 10^{-2}$  mol/L)的制备:称取 0.329 3 g 铁氰化钾(广州化学试剂厂),加水溶解定容至 100 mL,放置 7 d 后使用;配制 1 mol/L 氢氧化钠溶液备用;配制 0.1 g/L 敌百虫(国家标准物质中心)储备液,于 4 °C 避光保存,使用时稀释.实验所用试剂均为分析纯,所用水为二次去离子水。

### 1.2 化学发光测定流程

流动注射化学发光实验流程如图 1 所示.鲁米诺(b)与铁氰化钾(c)溶液经蠕动泵(p)在管路中混合,敌百虫(a)样品溶液通过进样阀(V)与之混合,3 者混合后发生化学反应,其反应产物会产生化学发光信号,通过光电倍增管(PMT)检测此信号,并输出(PC)数据.反应产生的废液(W)经流通池(FC)排出。

按照上述流程,首先将鲁米诺与铁氰化钾溶液经蠕动泵在管路中混合,用蒸馏水通过进样阀与之混合,测定空白发光信号为  $I_0$ ,再将样品替换蒸馏水,通过进样阀,并测定样品发光值  $I_s$ ,计算相对化学发光强度值: $\Delta I = I_s - I_0$ 。



a. 敌百虫溶液;b. 铁氰化钾溶液;c. 鲁米诺溶液;p. 蠕动泵;w. 废液;v. 进样阀;fc. 流通池;  
PMT. 光电倍增管;pc. 计算机。

图 1 流动注射化学发光分析流程图(FI-CLA)

### 1.3 环境样品分析

选取实际环境水样(河水、地下水)和蔬菜样品(上海青和黄瓜,市场随机购买),采用鲁米诺-铁氰化钾-敌百虫的化学发光体系,分析其中敌百虫的含量。

#### 1.3.1 环境水样的预处理

首先,对固相萃取柱的活化:将 10 mL 甲醇和 10 mL 蒸馏水混合,加入两滴 3 mol/L 的  $H_2SO_4$  保持其 pH 值在 2~3 之间.用混合液分 3 次冲洗  $C_{18}$  固相萃取小柱,每次浸润 5 min,开启真空泵抽去残留液体,再用 20 mL 蒸馏水浸洗  $C_{18}$  小柱,使其处于水溶性状态备用。

将环境水样静置 2 d,经 0.45  $\mu m$  滤膜过滤除去其中的颗粒物,于 4 °C 下保存.取每种环境水样各 500 mL,分别加入 10 mL 甲醇,用 6 mol/L 的  $H_2SO_4$  溶液调节 pH 值为 2~3 之间.保持流速为 10 mL/min,将水样均匀连续的通过已活化的固相萃取小柱进行萃取,用真空泵抽去残留在萃取柱上的水分.之后用少量甲醇分 3 次洗脱,每次用真空泵尽量抽去残留在固相萃取小柱上的甲醇.所得洗脱液使用氮

吹仪浓缩至干,再用蒸馏水稀释至 25 mL 容量瓶中,定容待测。

### 1.3.2 蔬菜样品的预处理

称取 5.0 g 新鲜的蔬菜样品,直接捣碎后加入 5.0 g 无水硫酸钠,0.5 g 活性炭,50 mL 二氯甲烷,振荡提取。振荡 30 min 后,将混合物进行抽滤,收集滤液,并将滤渣用 20 mL 二氯甲烷再次提取,振荡 30 min 后,再次抽滤。将两次滤液合并,转移到圆底烧瓶中,在 60 °C 恒温下,用旋转蒸发仪将滤液真空蒸干。冷却后用少量的乙腈洗涤烧瓶,收集洗涤液,用氮吹仪浓缩至近干,再用蒸馏水溶解至 25 mL 容量瓶中,定容待测。

## 2 结果与讨论

### 2.1 仪器参数优化

#### 2.1.1 光电倍增管加载负高压的选择

光电倍增管加载负高压对化学发光存在较大影响。实验保持  $2.5 \times 10^{-6}$  g/L 的敌百虫,  $1.0 \times 10^{-5}$  mol/L 的鲁米诺,  $1.0 \times 10^{-5}$  mol/L 的铁氰化钾, 0.2 mol/L 的氢氧化钠等实验条件不变,改变负高压数值,探讨相对化学发光强度与负高压之间的关系。由图 2 可知,当光电倍增管负高压越大,相对化学发光值  $\Delta I$  也随之增大。但同时负高压过大,出峰的稳定性降低,仪器噪声增大,影响测定的检出限。当负高压值为 800 V 时,仪器的稳定性较好,且灵敏度高,故选择最佳光电倍增管负高压值为 800 V。

#### 2.1.2 混合管长的选择

鲁米诺和铁氰化钾体系存在后化学发光现象,实验在二者充分反应时对敌百虫进行测定,发现虽然此时空白有所减小,但相对化学发光值  $\Delta I$  也有显著减小,而所需试剂量增加。在这种情况下,对鲁米诺和铁氰化钾溶液二者汇合点与进样阀之间的混合管长度的选择就显得尤为重要,若混合管太短,鲁米诺和铁氰化钾反应产生的化学发光值过大,背景值太高;若混合管太长,鲁米诺和铁氰化钾充分反应,加入样品产生后化学发光,而此时化学发光的信号太弱。兼顾以上两种情况,当泵载流速固定为 4 mL/min 时,在 5~70 cm 范围内对混合管的长度进行选择。发现当混合管的长度为 25 cm 时,化学发光信号最大,且有最大信噪比。

#### 2.1.3 其他参数的选择

(1) 阀池距:固定输液管内径 0.8 mm,当阀池距从 8 cm 增加到 16 cm 时,体系的相对化学发光强度  $\Delta I$  不断减小,因此选择阀池距为 8 cm。

(2) 泵速:固定其他实验条件不变的情况下,通过调整不同的泵速研究其对  $\Delta I$  的影响。结果表明,当泵速过低时,最大发光信号在进入流通池前已经出现,导致  $\Delta I$  减小;而过高的泵速则引起试剂耗量增加。因此综合考虑,选择主泵转速为 80 r/min(流速 4 mL/min)。

### 2.2 反应条件优化

#### 2.2.1 铁氰化钾浓度的影响

铁氰化钾浓度对体系的化学发光强度有很大影响。因此在保持  $2.5 \times 10^{-6}$  g/L 的敌百虫,  $1.0 \times 10^{-5}$  mol/L 的鲁米诺, 0.2 mol/L 的氢氧化钠等不变的情况下,考察了体系的  $\Delta I$  随铁氰化钾溶液浓度的变化趋势(图 3)。结果表明,随着铁氰化钾浓度的增加,  $\Delta I$  快速增强;当铁氰化钾浓度增加到  $1.0 \times 10^{-5}$  mol/L 时,  $\Delta I$  增长开始减缓,且信号稳定性降低,重现性差。因此  $1.0 \times 10^{-5}$  mol/L 为最佳铁氰化钾浓度。

#### 2.2.2 鲁米诺浓度的影响

保持其他实验条件不变( $2.5 \times 10^{-6}$  g/L 的敌百虫,  $1.0 \times 10^{-5}$  mol/L 的铁氰化钾, 0.2 mol/L 的氢氧化钠),对鲁米诺溶液在  $1.0 \times 10^{-7} \sim 2.5 \times 10^{-5}$  mol/L 浓度范围内,体系的相对化学发光强度  $\Delta I$  随其浓度的变化情况进行了考察,结果如图 4 所示。在鲁米诺浓度较小时,  $\Delta I$  随着溶液浓度升高而显著增大,当鲁米诺溶液浓度达到  $1.0 \times 10^{-5}$  mol/L 时,  $\Delta I$  达到最大值,且具有最佳信噪比。继续增加溶液浓度,使得基线增大,而  $\Delta I$  不仅没有随之增大,反而缓慢降低。因此,实验选择鲁米诺溶液浓度为  $1.0 \times 10^{-5}$  mol/L。

#### 2.2.3 碱性介质及浓度的影响

在不同的碱性介质中,鲁米诺的化学发光强度有所不同。为了考察该参数,在  $2.5 \times 10^{-6}$  g/L 的敌百虫,  $1.0 \times 10^{-5}$  mol/L 的鲁米诺,  $1.0 \times 10^{-5}$  mol/L 的铁氰化钾的条件下,选择相同浓度的氢氧化钠,碳酸氢钠-

氢氧化钠,碳酸钠-氢氧化钠,碳酸钠-碳酸氢钠等物质作为碱性反应介质的情况,测定并记录体系相对化学发光强度 $\Delta I$ 。结果发现,以氢氧化钠作为反应介质时 $\Delta I$ 最大,同时在 $0\sim 0.7\text{ mol/L}$ 浓度范围内,考察了氢氧化钠浓度对相对化学发光强度 $\Delta I$ 的影响,实验结果如图5所示,实验体系的 $\Delta I$ 随氢氧化钠浓度的增大而快速增强,当氢氧化钠浓度为 $0.2\text{ mol/L}$ 时化学发光达到最大值,此时再增加溶液浓度,化学发光值反而显著降低,故实验选择氢氧化钠溶液浓度为 $0.2\text{ mol/L}$ 。

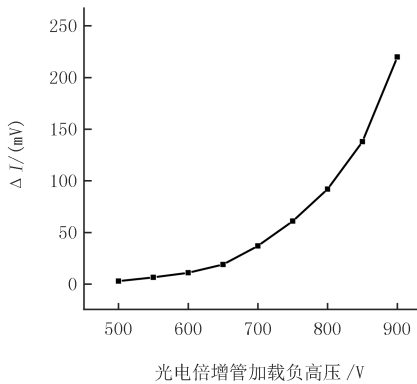


图2 光电倍增管加载负高压对相对化学发光强度的影响

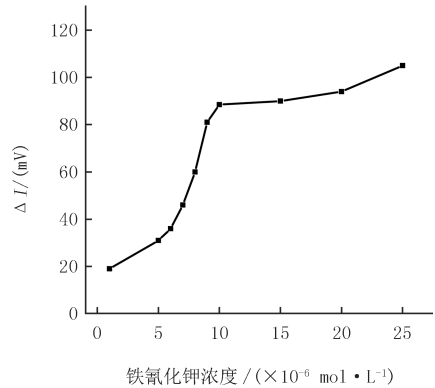


图3 铁氰化钾浓度对相对化学发光强度的影响

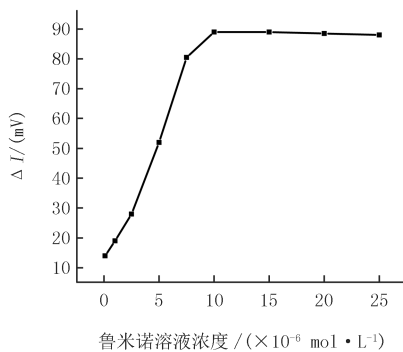


图4 鲁米诺浓度对相对化学发光强度的影响

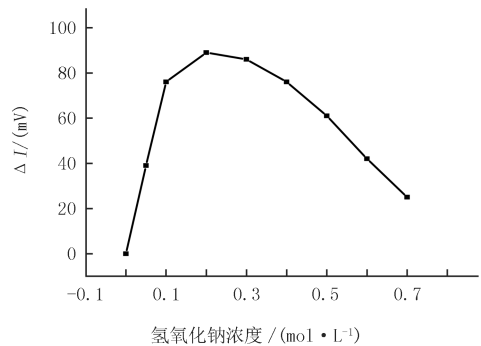


图5 氢氧化钠浓度对相对化学发光强度的影响

### 2.3 方法检出限和重现性

在最佳实验条件下( $1.0\times 10^{-5}\text{ mol/L}$ 的鲁米诺, $1.0\times 10^{-5}\text{ mol/L}$ 的铁氰化钾, $0.2\text{ mol/L}$ 的氢氧化钠),对 $5\times 10^{-7}\sim 5\times 10^{-3}\text{ g/L}$ 浓度范围内的敌百虫进行检测,发现相对化学发光强度 $\Delta I$  (mV)与敌百虫溶液浓度 $c$  (g/L)呈线性关系,为了提高测定的精密度,校准曲线可按敌百虫浓度数量级分段绘制。

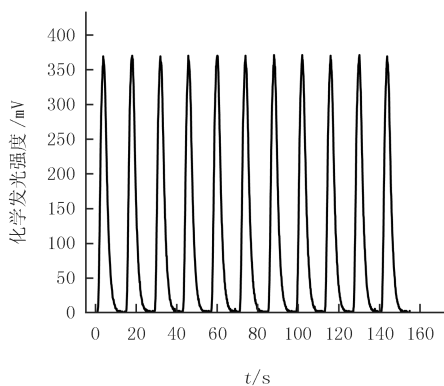
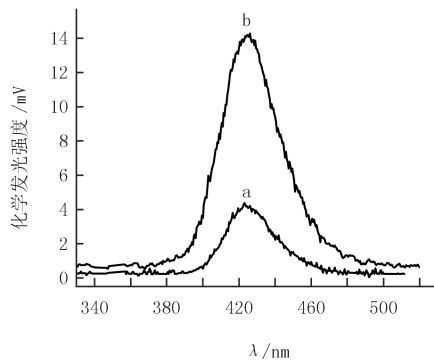
$$\Delta I = 15.3806 \times 104 c + 167.497 \quad (c: 5 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-3} \text{ g/L}, r^2 = 0.9974), \quad (1)$$

$$\Delta I = 2.0564 \times 106 c + 37.923 \quad (c: 5 \times 10^{-7} \sim 5 \times 10^{-5} \text{ g/L}, r^2 = 0.9976). \quad (2)$$

然后,在选定的最佳实验条件下,对浓度为 $1.0\times 10^{-6}\text{ g/L}$ 的敌百虫标准溶液进行11次连续测定,结果如图6所示,测定相对标准偏差为 $0.21\%$ ,检出限为 $1.13\times 10^{-7}\text{ g/L}$ ,具有较好的重现性和很高的灵敏度。

### 2.4 干扰实验

在最佳条件下,考察水体和蔬菜中常见干扰物对敌百虫测定的影响,设定敌百虫标准溶液浓度为 $2.5\times 10^{-6}\text{ g/L}$ ,加入干扰物质后测定敌百虫的含量,以测量误差不超过 $5\%$ 为限,实验结果表明,在1000倍的乙醇、甲醇、 $\text{K}^+$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、500倍的丙酮、葡萄糖、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{HPO}_4^{2-}$ 、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、100倍的 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{NO}_2^-$ 、淀粉、蔗糖、L-谷氨酸、糊精、二氯甲烷、10倍的 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Hg}^{2+}$ 、维生素C、维生素B在共存情况下对敌百虫的含量测定无干扰,但在实验选定条件下,一些金属如 $\text{Cu}^{2+}$ 等可产生干扰,可以通过加入 $1.0\times 10^{-3}\text{ mol/L}$ 的EDTA(乙二胺四乙酸)溶液进行掩蔽,效果良好。

图6 测定  $1.0 \times 10^{-6} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  敌百虫的标准溶液的化学发光图谱

a. 鲁米诺-铁氰化钾; b. 鲁米诺-铁氰化钾-敌百虫.

图7 化学发光光谱

## 2.5 反应机理探讨

通过研究鲁米诺-铁氰化钾体系和鲁米诺-铁氰化钾-敌百虫体系的化学发光光谱(图7),发现两个光谱的最大发射波长均在425 nm处,差别只在于强度的不同,由此可知两个反应拥有相同的发光体-鲁米诺的氧化产物,即激发态3-氨基邻苯二甲酸根离子( $3\text{-AP}^*$ )<sup>[22]</sup>.在敌百虫浓度不变的情况下,鲁米诺-铁氰化钾-敌百虫体系的化学发光强度随鲁米诺浓度的增大而增强,而铁氰化钾的影响可忽略不计,说明敌百虫的增敏作用可能是针对鲁米诺的.

为了进一步确定体系加入敌百虫样品后,反应产物是否有所变化,在鲁米诺  $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 、铁氰化钾  $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 、氢氧化钠  $0.2 \text{ mol/L}$  的条件下,考察了其紫外可见吸收光谱,结果如图8所示.从图中可以看出,加入敌百虫前后,体系的特征吸收不变,只是峰高增加,即反应产物并无明显变化,说明敌百虫仅是体系的增敏剂而没有参与反应.实验还发现减小敌百虫浓度和在通  $\text{N}_2$  除  $\text{O}_2$  的条件下,都对增敏效果有影响,说明敌百虫的增敏作用也和溶解氧相关.

基于上述试验结果和讨论,敌百虫对鲁米诺-铁氰化钾体系的化学发光有增敏作用,其可能的反应机理为:铁氰化钾和鲁米诺在碱性条件下发生氧化还原反应,生成亚铁氰化钾和不稳定的  $3\text{-AP}^*$ ,当不稳定的  $3\text{-AP}^*$  跃迁回到基态时,就会产生部分化学发光.而回到基态的3-氨基邻苯二甲酸根离子( $3\text{-AP}$ )存留于反应后的溶液中,在一定的时间仍可保持活性,通过吸收一定的能量即可被激发<sup>[22]</sup>.此时加入的敌百虫( $\text{Tri-chlorfon}$ )在碱性条件和溶解氧存在的条件下,可转化为激发态的产物( $\text{Product}^*$ );此产物又与基态的  $3\text{-AP}$  发生能量交换,重新生成敌百虫和激发态  $3\text{-AP}^*$ .而所产生的  $3\text{-AP}^*$  回到基态时,又产生另一部分化学发光,使得总体的化学发光增强.反应过程分析如图9所示.

基于上述试验结果和讨论,敌百虫对鲁米诺-铁氰化钾体系的化学发光有增敏作用,其可能的反应机理为:铁氰化钾和鲁米诺在碱性条件下发生氧化还原反应,生成亚铁氰化钾和不稳定的  $3\text{-AP}^*$ ,当不稳定的  $3\text{-AP}^*$  跃迁回到基态时,就会产生部分化学发光.而回到基态的3-氨基邻苯二甲酸根离子( $3\text{-AP}$ )存留于反应后的溶液中,在一定的时间仍可保持活性,通过吸收一定的能量即可被激发<sup>[22]</sup>.此时加入的敌百虫( $\text{Tri-chlorfon}$ )在碱性条件和溶解氧存在的条件下,可转化为激发态的产物( $\text{Product}^*$ );此产物又与基态的  $3\text{-AP}$  发生能量交换,重新生成敌百虫和激发态  $3\text{-AP}^*$ .而所产生的  $3\text{-AP}^*$  回到基态时,又产生另一部分化学发光,使得总体的化学发光增强.反应过程分析如图9所示.

## 2.6 实际样品分析

### 2.6.1 环境水样中敌百虫含量的测定

将1.3.1中经过预处理的环境水样,按照最佳实验条件进行测定,同时做加标回收实验见表1所示.

由表1可知,经过预处理的两个地表水样品和地下水样品1,直接测定,均有微量敌百虫残留,地下水样品2中未检出敌百虫;为了进一步验证方法的有效性,在实验的4个样品中分加入  $0.5 \mu\text{g/L}$  的敌百虫标准品,测定结果显示回收率在  $89.8\% \sim 94.8\%$  之间,相对标准偏差(RSD)在  $1.03\% \sim 1.83\%$  之间.

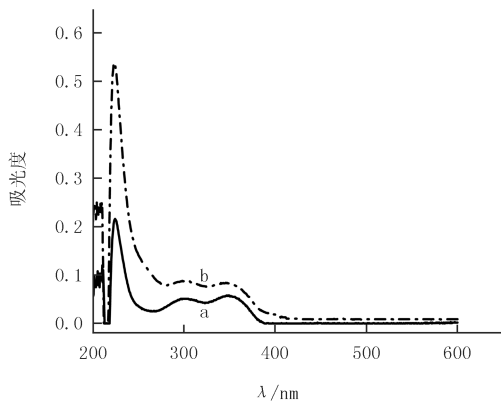
a. 无敌百虫; b. 加入  $5.0 \times 10^{-4} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  敌百虫.

图8 化学发光体系的紫外可见吸收光谱图

表1 环境水样中敌百虫的测定结果( $n=6$ )

样品	测定平均值/ $(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	进样量/ $(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	测得量/ $(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	回收率/%	RSD/%
地表水 1	0.26	0.5	0.727	93.4	1.1
地表水 2	0.144	0.5	0.593	89.8	1.03
地下水 1	0.05	0.5	0.524	94.8	1.83
地下水 2	未检出	0.5	0.468	93.6	1.52

### 2.6.2 蔬菜样品中敌百虫含量的测定

在优化条件下,对上海青和黄瓜样品直接检测,均未检测出敌百虫;之后分别在 1 kg 蔬菜样品中加入 0.25 mg和 0.5 mg 的敌百虫标准品,测定结果显示,所选用的蔬菜样品中敌百虫的回收率在 86.4%~94.8%之间,RSD 在 1.48%~1.56%之间.结果见表 2.

表2 蔬菜样中敌百虫的测定结果( $n=6$ )

蔬菜样品序号	测定平均值/ $(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	加样量/ $(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$	测得量/ $(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$	回收率/%	RSD/%
上海青	0.00	0.25	0.216	86.4	1.48
黄瓜	0.00	0.5	0.471	94.2	1.56

## 3 结 论

利用在碱性介质中,敌百虫能够增强鲁米诺-铁氰化钾体系的化学发光,结合流动注射技术,建立了一种测定敌百虫的新的分析方法.在选取进样管管径为 0.8 mm,阀池距 8 cm,混合管的长度为 25 cm,光电倍增管加载负高压为 800 V,泵载流速均为  $4.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  时,方法的检测性能最佳;并对敌百虫进行 11 次检测,发现方法具有较好的重现性和很高的灵敏度,且多数共存物质均不干扰该测定.机理探讨显示,在碱性介质中,敌百虫对鲁米诺-铁氰化钾体系的化学发光有增敏作用,但其仅是体系的增敏剂而没有参与反应.该方法用于环境水体和蔬菜中残留敌百虫的测定,回收率在 86.4%~94.8%之间,相对标准偏差小于 1.83%.

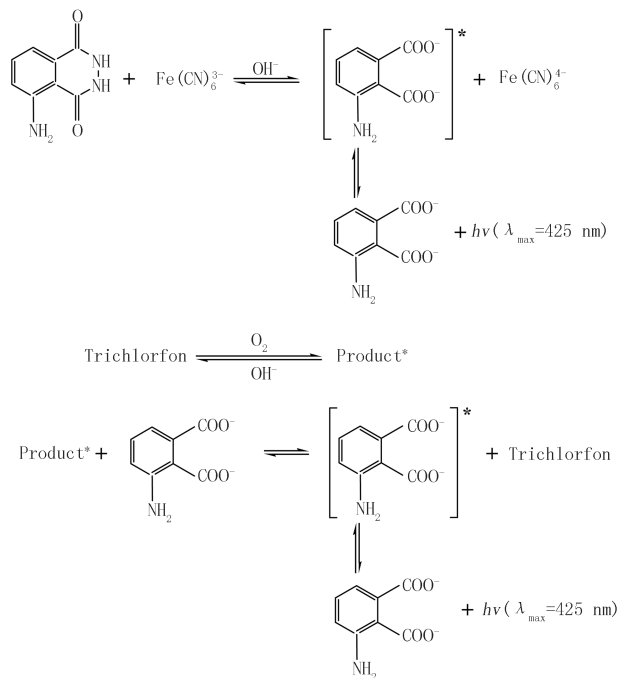


图9 反应过程分析图

## 参 考 文 献

- [1] Ding Guodong, Zhou Shufang, Tian Ying, et al. Effects of trichlorfon on maternal estrous cycle, oocyte maturation, and near-term fetal developmental outcome in mice[J]. Industrial Health, 2011, 49(5): 619-625.
- [2] 马瑜, 李勃, 张育辉. 敌百虫对中国林蛙蝌蚪生长发育的毒性效应[J]. 生态毒理学报, 2014, 9(3): 531-537.
- [3] Timoroglu İlknur, Yüzbaşıoğlu Deniz, Ünal Fatma, et al. Assessment of the genotoxic effects of organophosphorus insecticides phorate and trichlorfon in human lymphocytes[J]. Environmental Toxicology, 2014, 29(5): 577-587.
- [4] 王坡, 王芳, 张瑞华, 等. 阿特拉津对泥鳅性腺及性别分化相关基因的影响[J]. 河南师范大学学报(自然科学版), 2017, 45(3): 109-117.
- [5] 程燕, 谭丽超, 周军英, 等. 我国环境激素类农药优先名录筛选[J]. 农药科学与管理, 2014, 35(4): 28-35.

- [6] Sun Fengyun, Thomas E Schmid, Ernst Schmid, et al. Trichlorfon induces spindle disturbances in V79 Cells and aneuploidy in male mouse germ cells[J]. *Matagenesis*, 2000, 15(1): 17-24.
- [7] 丁晓妹, 李向阳, 张明泉. 环境激素浅析[J]. *环境科学与技术*, 2010, 33(S1): 144-149.
- [8] Huang Dongmei, Cai Youqiong, Yu Huijuan, et al. Determination of Trichlorfon and Dichlorvos Residues in Aquatic Products by Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry[J]. *Advanced Materials Research*, 2012, 554: 1943-1946.
- [9] 王静茹, 李美华, 陈东辉, 等. 敌百虫 D-6 在土壤农残检测中的应用[J]. *化学试剂*, 2018, 40(1): 49-52.
- [10] 吴春英, 谷风, 白鹭, 等. 固相萃取-超高效液相色谱-三重四级杆质谱联用仪同时测定水中有机磷农药残留[J]. *化学试剂*, 2016, 38(6): 528-532.
- [11] 王玉健, 黄惠玲, 董存柱, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法同时测定水产品中 9 种有机磷农药残留量[J]. *理化检验(化学分册)*, 2013, 49(4): 398-401.
- [12] Nguyen Ngoc Hai, Duong Thi Giang, Hoang Van Nong, et al. Synthesis and application of quantum dots-based biosensor[J]. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, 2015, 6(1): 015015.
- [13] Wei Xuepeng, Luo Yanling, Xu Feng, et al. In-situ non-covalent dressing of multi-walled carbon nanotubes@titanium dioxides with carboxymethyl chitosan nanocomposite electrochemical sensors for detection of pesticide residues[J]. *Materials & Design*, 2016, 111: 445-452.
- [14] Pohanka Miroslav. Cholinesterases in Biorecognition and Biosensors Construction: A Review[J]. *Analytical Letters*, 2013, 46(12): 1849-1868.
- [15] Li Jie, Lu Juxiu, Qiao Xuguang, et al. A study on biomimetic immunoassay-capillary electrophoresis method based on molecularly imprinted polymer for determination of trace trichlorfon residue in vegetables[J]. *Food Chemistry*, 2017, 221: 1285-1290.
- [16] Wang Xilong, Tang Qinghua, Wang Qingqing, et al. Study of a molecularly imprinted solid-phase extraction coupled with high-performance liquid chromatography for simultaneous determination of trace trichlorfon and monocrotophos residues in vegetables[J]. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2014, 94(7): 1409-1415.
- [17] Gao Weiqiang, Wan Fuwei, Ni Wei, et al. Electrochemical Sensor for Detect Trichlorfon Based on Molecularly Imprinted Sol-Gel Films Modified Glassy Carbon Electrode[C]. *Abstracts of the 1st International Congress on Advanced Materials*, 2012, 22(1): 37-41.
- [18] 赵涛, 胡燕, 董笑含, 等. 分子印迹固相萃取-毛细管电泳检测葡萄酒中“敌百虫”[J]. *食品科学技术学报*, 2013, 31(3): 54-56.
- [19] Tan Xijuan, Wang Zhuming, Chen Donghua, et al. Study on the interaction of catalase with pesticides by flow injection chemiluminescence and molecular docking[J]. *Chemosphere*, 2014, 108: 26-32.
- [20] 王守敏, 胡燕, 徐志祥. 流动注射化学发光法检测蔬菜中乐果含量[J]. *食品科学技术学报*, 2016, 34(6): 75-78.
- [21] 谢福荣, 涂貌贞, 谢增鸿. 流动注射化学发光法测定敌百虫含量[J]. *光谱实验室*, 2006, 23(3): 644-647.
- [22] 刘清慧, 吕九如, 冯娜. 铁氰化钾-鲁米诺体系后化学发光反应及其分析应用研究—分子印迹-后化学发光法测定双噻达莫[J]. *高等学校化学学报*, 2006, 27(6): 1036-1041.

## Flow injection chemiluminescence determination and reaction mechanism of trichlorfon in environmental samples

Yang Bo<sup>1</sup>, Fan Shunli<sup>2</sup>, Qin Ge<sup>3</sup>, Zhu Guifen<sup>2</sup>

(1. Xinxiang Drainage Engineering Co., LTD., Xinxiang 453000, China; 2. School of Environment, Key Laboratory for Yellow River and Huai River Water Environment and Pollution Control, Ministry of Education, Henan Key Laboratory for Environmental Pollution Control, Henan Normal University, Xinxiang 453007, China; 3. College of life science and technology, Xinxiang University, Xinxiang 453000, China)

**Abstract:** Based on the enhancement of trichlorfon on chemiluminescence of the luminol- $K_3Fe(CN)_6$  system in alkaline solution, a novel chemiluminescence method was developed for determination of trichlorfon with flow injection technique, and the possible mechanism was also discussed. The trichlorfon in actual water and vegetables were successfully determined under the optimal conditions with the recovery of standard addition of 86.4%—94.8%. The relative standard deviation was 1.03%—1.83%. The linear standard curve of this new method was from  $5 \times 10^{-7}$  to  $5 \times 10^{-3}$  g/L and the detection limit was  $1.13 \times 10^{-7}$  g/L.

**Keywords:** trichlorfon; flow-injection; chemiluminescence; solid-phase extraction; environmental samples