

文章编号 1004-924X(2008)07-1208-05

# 适于土壤中农药检测的荧光光纤系统

王忠东, 闫 铁, 王宝辉

(大庆石油学院, 黑龙江 大庆 163318)

**摘要:**提出了一种用于土壤中农药检测的光纤式荧光测量系统。研究了有机物分子发荧光的基本原理,分析了荧光法检测农药的可行性。基于光纤传感技术和荧光技术设计了测量系统,系统以脉冲氙灯为激发光源,以特制的光纤式锥形探头探测荧光,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。利用该系统实现了不同浓度西维因在土壤中的荧光光谱实验,考察了系统的工作曲线和最低检出限。实验结果表明,系统测得的荧光光谱清晰、分辨率高;在0.005~0.1 mg/kg范围内荧光强度和浓度基本呈线性关系;系统的最低检出限(LOD)可达0.005 mg/kg,相对标准偏差(RSD)≤3%,能够满足土壤中农药检测的需要。

**关键词:**土壤;有机农药;光纤传感;荧光光谱;农药检测

**中图分类号:** TN253; O657.3 **文献标识码:** A

## Fiber-optic fluorescence measuring system suitable for pesticides in soil

WANG Zhong-dong, YAN Tie, WANG Bao-hui

(Daqing Petroleum Institute, Daqing 163318, China)

**Abstract:** In order to realize on-line measurement for pesticide residua in soil, a fiber-optic fluorescent measuring system was put forward. The foundational principle of organic molecules emitting fluorescence and the feasibility of measuring pesticides by fluorescence method were analyzed. Then, a fiber-optic fluorescent measuring system was established based on the techniques of fiber-optic sensing and fluorescence analysis. In the system, a pulsed xenon lamp was used as an excitation lamp source and a self-made cone-shape fiber-optic probe was used for detecting the fluorescence, a small-sized flat field grating spectrometer for dispersing fluorescence and a high-speed datum-collecting module for collecting and converting the fluorescent signals. The fluorescence spectrum of the pesticide could be obtained with only one exposure of the system. In this way, the fluorescence experiments on carbaryl of different concentrations in soil were carried out and the working curve and the minimum detecting limit of the system were examined. Experimental results show the system can get high-resolution fluorescence spectra with a linear relationship between the fluorescence intensity and the concentration in the range of 0.005~0.1 mg/kg. For the Limits of Detection(LOD) of 0.005 mg/kg and the Relative Standard Deviation(RSD) of ≤3%, the system can surely meet the needs of detecting pesticides in soil.

**Key words:** soil; organic pesticide; fiber-optic sensing; fluorescence spectrum; pesticide detecting

收稿日期:2007-11-07;修订日期:2007-12-29.

基金项目:黑龙江省自然科学基金资助项目(No. F200607);中国石油天然气总公司中青年创新基金资助项目(No. 07e1011);黑龙江省博士后基金资助项目(No. LBH-Z07262)

## 1 引言

农药在农业生产中对于防治有害生物危害农作物具有十分重要的作用。农药不仅可杀灭有害生物,对人体、有益生物以及环境也会造成不同程度的危害。当农药施于农作物上时,10%~20%的农药附着在农作物上,其余80%~90%的农药会散落到土壤中,这将导致土壤中农药含量超标,对土壤等环境产生严重的危害。中国每年由于农药污染的中毒事件屡屡发生<sup>[1-2]</sup>。因而,人们对各种农药污染越来越警惕,对农药污染的检测技术的发展越来越重视。

当前,人们已开发了许多检测技术对生命环境中的农药污染进行检测,主要有生物传感技术、免疫检测技术、分光光度技术等<sup>[3]</sup>。但这些方法都存在着前期处理烦琐、精度低、使用成本高等缺点。而荧光分析法以灵敏度高、操作简便、分析快速等优点在当今检测技术领域成为研究的热点<sup>[3]</sup>。对于溶液中农药荧光的研究,已经有较多的工作和报道,但对于土壤介质中农药的荧光特性的研究却报道甚少<sup>[4]</sup>。本文根据有机分子受激发荧光的基本原理,提出利用光纤传感技术和荧光测量技术研制一种荧光光谱实验系统,能对土壤中农药残留直接进行在线检测。

## 2 理论依据和可行性分析

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<sup>[4]</sup>。

文中以西维因为研究对象。西维因属于氨基甲酸酯类农药,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<sup>[4-5]</sup>。因此,西维因在紫外光激发下能发出很强的荧光<sup>[5]</sup>。

荧光法检测农药,一方面是获取农药的荧光光谱,由于不同的物质的分子结构不同,每种荧光物质均可发射特有的荧光光谱,根据光谱特征判

断农药的种类;另一方面是测定有关待测农药在某些介质中的浓度,其物理意义表现为物质的荧光强度。其理论依据是郎伯-比尔定律<sup>[4]</sup>,即对于一定含量(浓度)的溶液物质,当激发光强度一定,介质厚度(光程)一定时,它的荧光强度与其浓度成正比。

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

式中, $I_f$ 为荧光强度(任意单位); $A$ 为仪器常数; $c$ 为荧光物质的浓度(mg/a. u.)。

在本系统中光谱分光后的荧光信号按波长 $\lambda_i$  ( $i=1, 2, \dots, n$ )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 $I_{f_i}$ 成正比<sup>[6-7]</sup>,即:

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

由式(1),得:

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

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

由式(3)可知,测量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)。

具有一定湿度的土壤中的有机物受光激发后也能发出同它在溶液中类似的荧光光谱<sup>[8]</sup>。因此,本文提出了对土壤直接进行荧光检测的方法(已经取得了一定的进展)。

上述分析表明,用一适当强度的某一特定波长的光去激发具有一定荧光效率的农药,采用高灵敏度的光谱探测技术就可定性定量地测定农药在某介质中的含量。

## 3 实验系统

### 3.1 系统及工作原理

系统方案如图1所示。它主要由光源、耦合透镜、窄带滤光片、光纤锥形探头、光谱仪、线阵CCD、数据采集卡、计算机组成。

系统工作时,锥形测量探头由其前端的钻孔器带动以一定的速率深入到土壤中,随着锥形测头的推进,可对土壤不同深度的农药污染情况进行分析。光源以一定的重复频率工作,一定波长的激发光通过光纤束传输到探头内的石英窗口上,石英窗口处的被测样品被激发产生荧光,经光纤束将脉冲荧光信号耦合到发射滤光片滤光(主

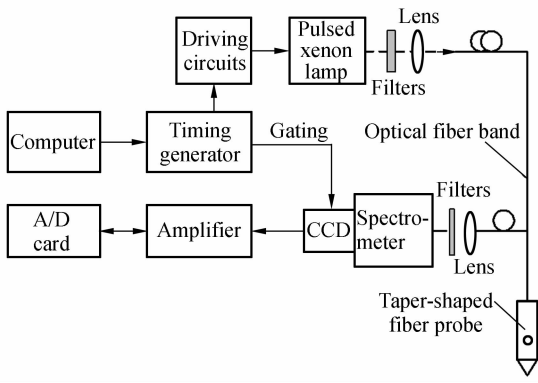
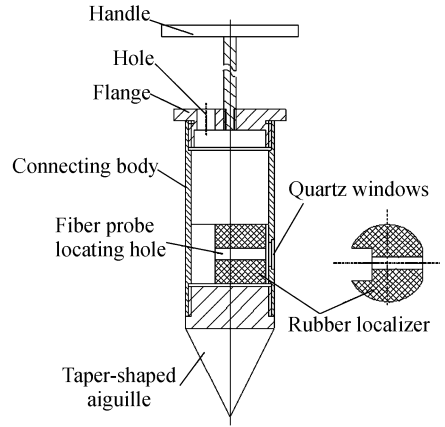


图 1 测量系统的总体方案

Fig. 1 Schematic diagram of measuring system



(b) 锥形钻进器

(b) Taper-shaped aiguille

图 2 锥形光纤探头结构图

Fig. 2 Outline of Y-type optical fiber probe

要滤掉激发光和背景光)后,再进入微型光纤光谱仪中进行分光,由 CCD 将光信号转换成电信号,放大滤波后由数据采集卡采集和转换,最后送入计算机进行处理。由此得到被测物质的荧光光谱后,通过分析软件确定荧光光谱最大峰处的荧光强度值,计算得到相应的被测农药的浓度。系统的工作时序由脉冲延时发生器(SRS)来控制。一路通过接口触发脉冲氙灯产生激发光;另一路触发 CCD 的驱动电路对荧光信号进行光电转换。

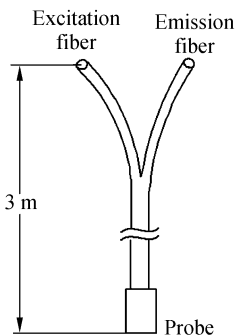
### 3.2 主要仪器参数

光源:采用 150 W 短弧脉冲氙灯,采用周期性间歇闪光方式,提供从紫外到红外的连续光谱。

锥形光纤探头:由锥形钻进器和 Y 型光纤探头组成,如图 2 所示,应用时将钻进器拆分开,将光纤探头由法兰预留孔穿入,探头端插入橡胶定位塞孔中固定好,再组装即可。激发光纤为 3 根石英光纤成束,探测光纤为 4 根成缆光纤束,芯径皆为 200  $\mu\text{m}$ ,数值孔径  $\text{NA}=0.22$ ,探头端面为半球形,比平端面具有更高的光收集能力。

滤光片和耦合透镜:实验测得西维因的最佳激发波长为 320 nm,激发滤光片选用窄带干涉滤光片,中心波长为  $(320 \pm 10)$  nm。荧光滤光片选用的参数为通带区 380~850 nm,平均透过率  $T > 85\%$ 。聚焦透镜的选择与光源和光纤有关,选用焦距为 60 mm 的聚焦透镜用于光纤和光源以及光谱仪的耦合。

小型光谱仪:结构如图 3 所示。采用平场凹面光栅进行分光,光栅参数为 600 line/mm,它起到对入射荧光的色散及聚焦作用,能在其焦面上形成平直的像面,既有利于同线阵 CCD 探测器配合,又减小了误差,提高了光学精度。光探测器采用 TCD1208AP 型高灵敏度线阵 CCD,其像敏单元数为 2 160,有效光谱响应范围 300~1 100 nm,具有暗电流小、噪声低等优点。在信号处理过程中,为避免 CCD 积分时间过长导致噪声水平提高,要求数据采集电路也必须与 CCD 同步,因



(a) Y 型光纤束

(a) Y-type optical fiber probe

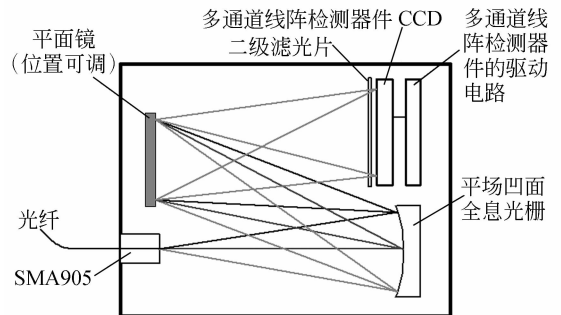


图 3 光谱仪的结构示意图

Fig. 3 Micro spectrometer configuration

而选择高速且本身有 SRAM 的数据采集卡 (AD16-2K 型)。

在进行光谱测量之前,用汞灯发射的谱线对光谱仪进行波长定标(标定误差为 $\pm 0.2\%$ ),获得此光谱仪的光学分辨率为 5 nm。同时 CCD 积分时间可以改变,较短的积分时间有利于提高数据采集速度和应用采样平均技术;较长的积分时间可有效提高探测系统的灵敏度,但噪声也随之增大。两者综合考虑,测量时选取的积分时间为 0.1 s。为了抑制噪声减少随机误差,信号处理中采用采样平均技术提高仪器的信噪比。

## 4 实验及分析

### 4.1 实验准备

#### (1) 实验试剂与材料

西维因(99.8%)、甲醇(99.9%)、去离子水、净化提纯的土壤粉末;化学仪器若干。

#### (2) 含农药的标准土壤样品的配制

称取一定量的西维因,用甲醇和去离子水配制成浓度为 1 mg/g 的标准溶液。再分别将农药溶液与纯净土混合均匀、凉干,湿度与环境湿度相同。制成 0.5、0.25、0.1、0.75、0.05、0.025、0.01、0.007 5、0.005 mg/kg 不同含量的西维因标准土壤样品,保存于 4℃ 冰箱中待用。

#### (3) 实验方法

(a) 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,本实验中设置氙灯的激发时间为 100 ms,根据情况可调。

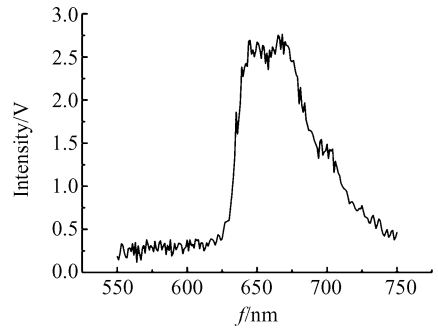
(b) 将光纤测量探头浸没于被测样品中,由低浓度至高浓度逐个测量不同浓度的农药样品的荧光光谱。

(c) 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。

### 4.2 土壤中农药荧光光谱分析

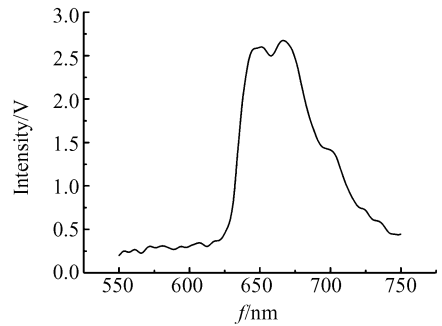
利用所设计的荧光光纤测量系统对以上农药的标准土样分别进行了荧光光谱测量,所得光谱如图 4 所示(以样品浓度 0.1 mg/kg 为例)。

图 4(a) 是由仪器采集的荧光光谱原始数据得到的,其中有大量的高频和低频噪声以及背景



(a) 去噪前光谱

(a) Before processing



(b) 去噪后光谱

(b) After processing

图 4 西维因在土壤中的荧光光谱

Fig. 4 Fluorescence spectrum of carbaryl in soil

噪声等,表现为谱线上有大量的毛刺、波动、不平滑,不能正确反映所测样品真实信息;为了能有效地去除信号中的无用噪声,得到平滑、不失真的信号,采用了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 4(b) 所示的清晰的荧光光谱。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,有效达到去噪效果。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<sup>[4]</sup>。

### 4.3 土壤中农药浓度的测量

对于含量很少的土壤粉末,本系统的荧光强度与浓度的关系可以按照式(1)、(3)来进行测算。实验中,对所有不同含量的农药土壤进行了测试,对荧光光谱处理后进行荧光强度计算,获得了西维因在土壤中的工作曲线如图 5 所示。

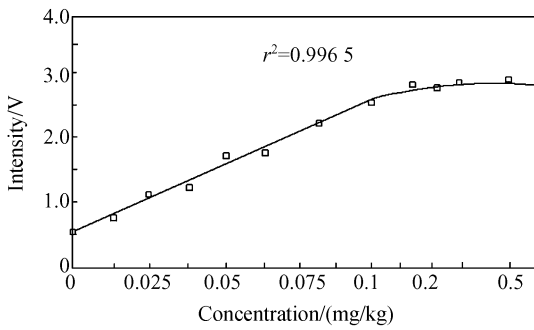


图 5 工作曲线图

Fig. 5 Operation curve of pesticides

由实验知,西维因在 0.005~0.1 mg/kg 范围内荧光强度和浓度基本呈线性关系,当浓度 > 0.1 mg/kg 时,荧光强度基本保持不变;系统的最低检出限(LOD)可达 0.005 mg/kg,相对标准偏差(RSD)≤3%。结果表明,本文提供的方法对土壤中单一种类农药浓度的测量,在线性范围、线性度和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)<sup>[4]</sup>。本方法的优点在于在线测量、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。

## 5 结 论

本文基于西维因农药的荧光发光机理,采用荧光分析方法研制了一种用于检测土壤中痕量农药的光纤式光谱检测仪器。介绍了检测系统的结构和工作原理,并利用设计的仪器对标准土壤样品中的西维因农药进行了实际检测。获得了西维因农药的荧光光谱,考察了系统的最低检测限及工作曲线。结果表明,系统测得的荧光光谱清晰、分辨率高,适于对农药进行定性定量分析;系统的最低检测限 0.005 mg/kg、相对标准偏差≤3%、系统工作曲线等性能优于高效液相色谱等其它检测方法。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:

- [1] 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 L,ZHANG Q M. The development of carbamate pesticides residua analysis methods[J]. *Journal of TianJin Agricultural University*, 2001, 8(4):15-21. (in Chinese)
- [2] 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.  
WANG Y T,LIU R. Study of fiber-optic fluorescence spectrometer for monitoring carbamate pesticides[J]. *Chinese Journal of Sensors and Actuators*, 2003, 16(3):318-320. (in Chinese)
- [3] 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.  
WANG Y T,WANG ZH D. Study of fluorescence spectrometer for monitoring carbaryl in vegetables[J]. *Journal of Applied Optics*, 2005, 26(5):10-12. (in Chinese)
- [4] 郭德济,孙洪飞.光谱分析法[M].重庆:重庆大学出版社,1999:145-147.  
GUO D J,SUN H F. *Spectroscopic Analysis*[M]. Chongqing:Chongqing University Press,1999:145-147. (in Chinese)
- [5] 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):1647-1649.  
WANG ZH D,WANG Y T. Study on fluorescence analysis for carbamate pesticides[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2005, 25(10):1647-1649. (in Chinese)
- [6] 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.  
ZHANG J Y,YANG G H,ZHANG B Q. Development of the mini flat field grating spectrometer[J]. *Acta Optica Sinica*, 2001, 21(9):1099-1103. (in Chinese)
- [7] 王忠东,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,2005,175(5):653-658.  
WANG ZH D,WANG Y T. Study of fluorescence detection system for pesticides based on charge-coupled devices [J]. *Optical Technique*, 2005, 175(5):653-658. (in Chinese)
- [8] 杨仁杰,徐晓轩,尚丽平,等.含油岩屑固体粉末荧光的研究[J].发光学报,2005,26(1):131-135.  
YANG R J, XU X X, SHANG L P, et al.. Solid powder fluorescence of oil cuttings[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2005, 26(1):131-135. (in Chinese)

作者简介:王忠东(1968—),男,黑龙江大庆人,教授,博士,主要从事光纤传感、光谱检测技术的研究。E-mail:dqpiwzd39@126.com