

采用光电化学方法检测甲基对硫磷在番茄中的残留

董晓娅, 邱白晶, 管贤平

(江苏大学农业工程研究院, 江苏镇江 212013)

摘要: 通过原位合成方法, 将石墨烯(G)和多元硫化物($Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$)杂合, 成功制备了 $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S/G$ 纳米复合物。将 $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S/G$ 纳米复合物修饰在玻碳电极表面上, 基于有机磷农药对修饰电极光电流信号抑制的原理, 以甲基对硫磷作为模型分子, 构建了有机磷农药甲基对硫磷的光电化学传感器。采用扫描电镜 (SEM) 和电子色散光谱(EDS)对 $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S/G$ 进行表征, 并考察了 $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S/G$ 的光电化学性能, 实验发现与单独的 $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$ 和 G 相比, $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S/G$ 纳米复合物的光电化学信号大大增强, 这是由于 $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$ 和 G 的杂合使得纳米复合物产生协同作用, 从而提高了检测的灵敏度。用该传感器对不同浓度的甲基对硫磷进行检测, 结果表明检测线性范围为 0.01~100 ng/mL, 检测下限为 5 pg/mL。该传感器表现良好的稳定性和重现性, 为有机磷农药的快速检测提供了一种有效的途径。

关键词: 甲基对硫磷; 农药残留; 光电化学传感器

文章编号: 1673-9078(2014)12-220-224

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2014.12.037

Photoelectrochemical Method for the Detection of Methyl Parathion Residues in Tomato

DONG Xiao-ya, QIU Bai-jing, GUAN Xian-ping

(Institute of Agricultural Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang, 212013, China)

Abstract: $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S/G$ nanocomposite was successfully prepared by the *in situ* doping of graphene (G) with multi-metal sulfide ($Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$). The composite was used to modify the surface of a glassy carbon electrode. Based on the principle of suppression of photoelectrochemical signals by organophosphate pesticides, using methyl parathion as a model molecule, a photoelectrochemical sensor was constructed. The $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S/G$ nanocomposites were characterized by scanning electron microscopy (SEM) and electron dispersion spectroscopy (EDS), meanwhile, their photoelectrochemical performance in a buffer solution was also investigated. The result showed that, because of the synergistic effect between $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$ and G, the photoelectrochemical intensity of the $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S/G$ nanocomposites was significantly higher than that of pure $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$ and G, thus increasing the sensitivity of the sensor. The constructed sensor was used to analyze methyl parathion solutions with different concentrations, and it exhibited a linear response to methyl parathion over a wide range, from 0.01 to 100 ng mL⁻¹, with a detection limit of less than 5 pg mL⁻¹. The sensor showed excellent reproducibility and stability, and provided an effective approach for the rapid detection of organophosphate pesticides.

Key words: methyl parathion; pesticide residues; photoelectrochemical sensor

有机磷农药一直是国内外广泛生产和使用的农药, 它在保护农作物, 防治病虫害, 改善人类生活条件等方面发挥着巨大作用^[1]。但是, 随着农药使用

收稿日期: 2014-07-25

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (31271620, 21305052); 江苏省自然科学基金资助项目 (BK20130498); 江苏省高校自然科学基金资助项目 (13KJB210004); 江苏高校优势学科建设工程资助项目 (苏政办发[2014]37号); 中国博士后基金资助项目 (2012M511217)

作者简介: 董晓娅 (1980-), 女, 博士, 助理研究员, 研究方向: 电化学传感器的开发与应用

通讯作者: 邱白晶 (1961-), 男, 博士, 教授, 研究方向: 农业生物传感器的研究

范围的逐渐扩大和使用量的不断增加, 逐渐暴露了其作为污染物的一面及其由此造成的众多环境及食品安全问题^[2]。近年来, 有机磷农药的广泛使用已严重威胁到人类的健康, 环境和食品安全, 并引起了社会的普遍关注, 因此实现有机磷农药的快速和灵敏检测具有十分重要的意义^[3]。

目前对有机磷农药主要检测方法包括气相色谱^[4]、高效液相色谱^[5]、薄层色谱法^[6]、毛细管电泳^[7]、流动注射分析法等^[8]。这些方法能够实现有机磷农药的准确检测, 但这些方法均存在着样品前处理复杂、仪器设备昂贵、分析费时长、要求熟练的技术人员才能完成等问题, 不能快速准确的对分析物进行检测。

因此,开发灵敏度高、方便快捷、准确安全的检测新技术,实现对有机磷农药进行痕量检测已成为人们迫切需要解决的重要问题之一^[9]。

光电化学传感器是基于物质的光电转换性能来确定待测物浓度的一种检测装置,采用光和电这两种完全不同的方式分别作为信号的产生和检测元素,由于具有检测精度高、背景信号低、响应时间短、形式灵活多样、易于微型化以及设备简单等优点,在分析检测方面展现了独特的优越性和广阔的应用前景,并引起广大科学工作者的关注,成为当前分析化学领域的研究热点^[10]。本文采用光电化学方法对番茄中甲基对硫磷的残留进行分析,方法简单、准确、重现性和稳定性好,可以适用于农药的快速检测。

1 材料与方法

1.1 实验材料

以2014年春季在江苏大学玻璃温室内种植的番茄为实验对象,在番茄开花当天,用甲基对硫磷喷洒花朵,进行正常田间管理。随机摘取成熟后的番茄3枚作为样品,分别将其粉碎,各个样品随机称取20g,分别将其放入3个取样瓶中,加入30 mL丙酮,剧烈震动混匀,离心5 min后,取上清液,经过旋转蒸发器浓缩蒸干,加入100 mL PBS缓冲溶液。

壳聚糖(C₆H₁₁NO₄)_n(脱乙酰度95%),国药集团化学试剂有限公司;100 g·mL⁻¹/甲醇的甲基对硫磷,百灵威试剂公司;所用试剂均为分析纯。实验用水来自Milli-Q纯化系统。

KQ-100型超声波清洗器,昆山市超声仪器有限公司;CHI660 B电化学工作站,上海辰华仪器有限公司;MPI-A电化学发光分析检测仪,西安瑞迈电子科技有限公司;扫描电镜,日本株式会社电子公司。

1.2 Cd_{0.5}Zn_{0.5}S/G纳米复合物的制备

以石墨为起始原料,通过改进的Hummers^[11]法制备氧化石墨(GO)。称取17 mg GO加入圆底烧瓶中,向其中加入50 mL蒸馏水,超声处理30 min后得到均一棕色悬浮液;磁力搅拌下向该悬浮液中缓慢加入50 mL的0.02 mol/L Cd(NO₃)₂和0.02 mol/L Zn(NO₃)₂溶液,常温搅拌3 h;向烧瓶中通入H₂S气体,反应1 h后得到黄绿色沉淀,将所得的沉淀离心分离,并分别用二次蒸馏水、丙酮洗涤3次,最后在45 °C下真空干燥,即得到Cd_{0.5}Zn_{0.5}S/G纳米复合物。

1.3 修饰电极的制备

将玻碳电极(GCE, Φ=3.0 mm)在金相砂纸上打磨后,依次用0.3和0.05 μm Al₂O₃粉将电极打磨成镜面,然后分别用0.1 mol/L HCl、0.1 mol/L NaOH和无水乙醇超声清洗1 min,用二次蒸馏水超声清洗1 min,晾干备用。

称取1 mg的Cd_{0.5}Zn_{0.5}S/G纳米复合物,将其超声分散于0.5 mL含有0.5%壳聚糖的2%醋酸溶液中,形成2.0 mol/L的悬浮液。取6.0 μL该悬浮液滴涂在处理好的玻碳电极表面,室温晾干,得到Cd_{0.5}Zn_{0.5}S/G修饰玻碳电极(记为Cd_{0.5}Zn_{0.5}S/G/GCE)。为做比较,采用相同的方法制得Cd_{0.5}Zn_{0.5}S/GCE和G/GCE。

1.4 电化学实验方法

电化学实验均在CHI660 B电化学工作站上进行,采用传统的三电极体系:修饰玻碳电极为工作电极,铂丝为对电极,饱和甘汞电极为参比电极。电化学实验均在25 °C、0.1 mol/L PBS(pH 8.0)中进行。光电化学实验中光源为250 W的高亮度氙灯。

2 结果与讨论

2.1 Cd_{0.5}Zn_{0.5}S/G纳米复合物的形貌及组成分析

扫描电镜可以有效的对纳米材料进行表面形貌表征。图1为制备的石墨烯纳米片和Cd_{0.5}Zn_{0.5}S/G纳米复合物的扫描电镜图,由图1A可以观察到石墨烯独特的褶皱结构;而在图1B中,不仅可以观察到石墨烯的褶皱结构,还可以看到石墨烯的表面和边缘分布着球型Zn_{0.5}Cd_{0.5}S纳米簇,其直径为15 nm左右,这表明所制备的纳米材料是期望的石墨烯G与Cd_{0.5}Zn_{0.5}S的复合材料。

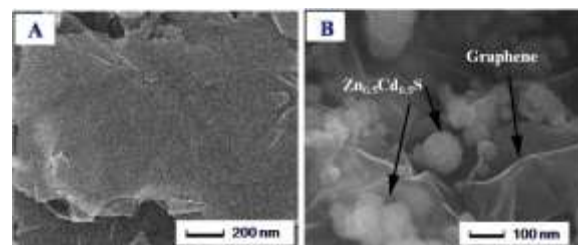


图1 石墨烯(A)和Cd_{0.5}Zn_{0.5}S/G纳米复合物(B)的SEM图
Fig.1 SEM images of graphene (A) and Cd_{0.5}Zn_{0.5}S/G nanocomposite (B)

另外,采用电子色散光谱(EDS)对制得的Cd_{0.5}Zn_{0.5}S/G纳米复合物进行元素分析,结果如图2所示,Cd_{0.5}Zn_{0.5}S/G纳米复合物中存在Zn、Cd、S和C元素,其中Zn、Cd和S的图谱是Cd_{0.5}Zn_{0.5}S球型

纳米材料所表现出来的，C 的图谱是由石墨烯表现出来，这表明所制备的纳米材料是 Cd_{0.5}Zn_{0.5}S/G 复合物。

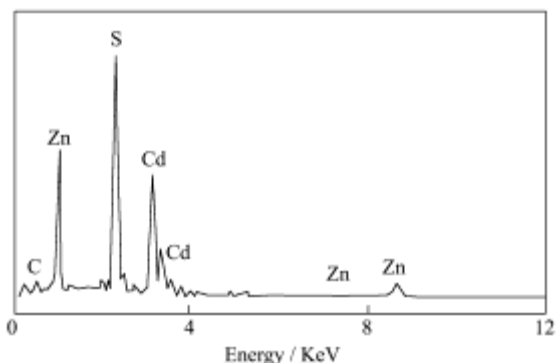


图 2 Cd_{0.5}Zn_{0.5}S/G 纳米复合物的 EDS 图

Fig.2 EDS spectrum of Cd_{0.5}Zn_{0.5}S/G nanocomposite

2.2 不同修饰电极的光电流响应

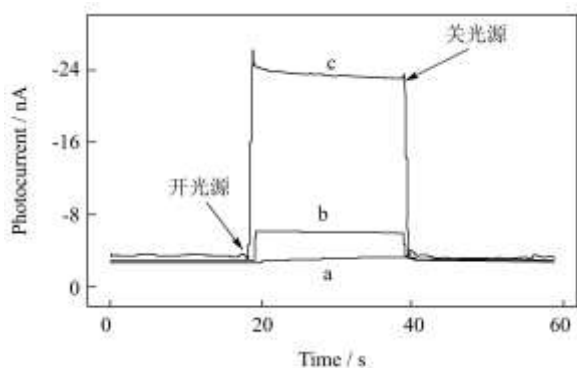


图 3 G/GCE (a)、Cd_{0.5}Zn_{0.5}S/GCE (b) 和 Cd_{0.5}Zn_{0.5}S/G/GCE (c) 在 PBS 中的光电流响应

Fig.3 Photocurrent responses of G/GCE (a), Cd_{0.5}Zn_{0.5}S/GCE (b), and Cd_{0.5}Zn_{0.5}S/G/GCE (c) in PBS

分别考察 G/GCE、Cd_{0.5}Zn_{0.5}S/GCE 和 Cd_{0.5}Zn_{0.5}S/G/GCE 在 pH 为 8.0 的 0.1 mol/L 的 PBS 缓冲溶液中的光电流响应，结果如图 3。在可见光照射下，G/GCE 在 PBS 缓冲溶液中几乎观察不到光电流信号 (a)，表明单独的石墨烯光电化学性能较差；当 Cd_{0.5}Zn_{0.5}S/GCE 在缓冲溶液中时，光电流达到 4.5 nA (b)，表明 Cd_{0.5}Zn_{0.5}S 具有良好的光电化学性能；当 Cd_{0.5}Zn_{0.5}S/G/GCE 在缓冲溶液中时，光电流急剧增加，光电流值达到 20.0 nA (c)，其值明显远远大于 G/GCE 和 Cd_{0.5}Zn_{0.5}S/GCE 两者之和，这表明 Cd_{0.5}Zn_{0.5}S/G 具有优良的光电化学性能。这一优良的光电化学性能主要是由于 Cd_{0.5}Zn_{0.5}S 和 G 的协同作用，大大改善其光电化学性能。

2.3 甲基对硫磷对 Cd_{0.5}Zn_{0.5}S/G/GCE 光电流响应的影

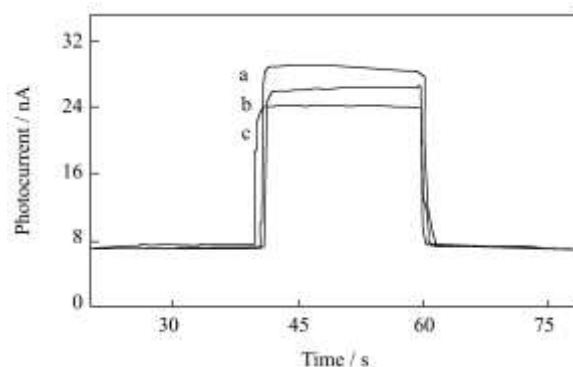


图 4 Cd_{0.5}Zn_{0.5}S/G/GCE 在不含 (a) 和含有 10 pg/mL (b) 以及 50 pg/mL (c) 甲基对硫磷的 PBS 中的光电流响应
Fig.4 Photocurrent responses of Cd_{0.5}Zn_{0.5}S/G/GCE in PBS without (a), with 10 pg mL⁻¹ (b), and with 50 pg mL⁻¹ (c) methyl parathion

图 4 为 Cd_{0.5}Zn_{0.5}S/G/GCE 在缓冲溶液 (a) 和含有 10 pg/mL (b) 以及 50 pg/mL (c) 甲基对硫磷的缓冲溶液中的光电流响应。在缓冲溶液中 Cd_{0.5}Zn_{0.5}S/G/GCE 的光电流值为 29.1 nA，当加入 10 pg/mL 甲基对硫磷后，Cd_{0.5}Zn_{0.5}S/G/GCE 在体系中的光电流信号有所降低，当甲基对硫磷浓度增加至 50 pg/mL，其对应的光电流值继续降低，这是由于随着甲基对硫磷浓度增大，其对电极在缓冲溶液中产生的光电流抑制程度增强。基于此原理可以用于甲基对硫磷浓度的定量检测。

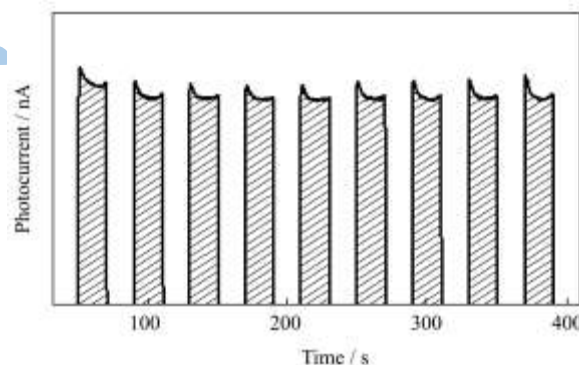


图 5 Cd_{0.5}Zn_{0.5}S/G/GCE 光电流响应的稳定性

Fig.5 Stability of photocurrent response for Cd_{0.5}Zn_{0.5}S/G/GCE

图 5 为 Cd_{0.5}Zn_{0.5}S/G/GCE 在可见光下于 PBS 中连续扫描的光电流情况。连续扫描 9 次，修饰电极的光电流值几乎不变，说明修饰电极的光电信号比较稳定，这为构建可靠的光电化学传感器提供了基础。

2.4 Cd_{0.5}Zn_{0.5}S/G/GCE 应用于甲基对硫磷的测定

采用制备的 Cd_{0.5}Zn_{0.5}S/G/GCE 电极对一系列不同浓度的甲基对硫磷溶液进行检测，并记录其对

应的光电流信号。如图 6, 随着甲基对硫磷浓度的增大, Cd_{0.5}Zn_{0.5}S/G/GCE 的光电流值不断减小。将一些列不同浓度甲基对硫磷的光电流值与对应甲基对硫磷浓度的对数进行线性拟合, 拟合曲线如图 7, 光电流信号与甲基对硫磷浓度的对数呈线性关系, 线性范围从 0.01~100 ng/mL, 相关系数为 0.98, 该方法检测线性范围达到 5 数量级, 具有宽的线性范围。根据检出限计算公式 LOD=3σ/S (其中σ为空白标准偏差, S为校正曲线斜率), 计算所得检出限为 5 pg/mL, 与传统的气相色谱技术^[4]相比, 检出限大大降低。

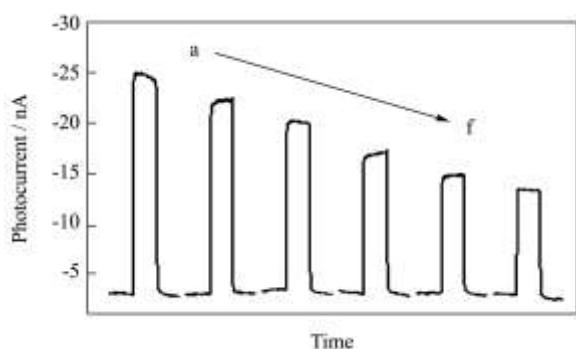


图 6 不同甲基对硫磷浓度对 Cd_{0.5}Zn_{0.5}S/G/GCE 光电流响应的影响

Fig.6 Photocurrent responses of Cd_{0.5}Zn_{0.5}S/G/GCE in 0.1 mol L⁻¹ PBS (pH 8.0) with different concentrations of methyl parathion

Note: 0 (a), 0.01 (b), 0.1 (c), 1 (d), 10 (e), and 100 (f) ng/mL.

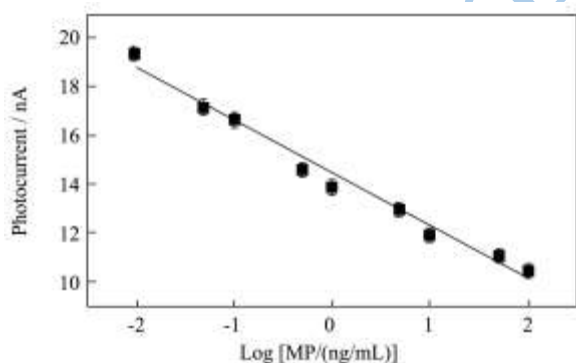


图 7 Cd_{0.5}Zn_{0.5}S/G/GCE 的光电流响应与甲基对硫磷浓度对数的线性关系

Fig.7 Linear relationship between the photocurrent responses of Cd_{0.5}Zn_{0.5}S/G/GCE and the logarithm of methyl parathion concentration

Note: Error bars: ±S.D., n=4.

2.5 传感器的重现性和稳定性

重现性和稳定性是评价传感器性能的重要指标。对被测物平行测定结果的相对标准偏差小于 10% 时,

方法具有良好的重现性;如果传感器放置一段时间后, 检测信号比原来检测信号降低 10%, 表明传感器不可用, 如果能够保持原来检测信号的 90% 以上, 表明其具有良好的稳定性。对 8 支 Cd_{0.5}Zn_{0.5}S/G/GCE 进行平行测定, 发现其光电流信号的相对标准偏差为 5.9%。将 Cd_{0.5}Zn_{0.5}S/G/GCE 置于室温下保存, 放置一周后发现其光电流响应没有明显变化; 放置三周后, 光电流值保持原来的 92%, 因此该电极具有良好重现性的稳定性。

2.6 干扰实验

固定甲基对硫磷的浓度为 1.0 ng/mL, 控制测定结果的相对误差小于 ±5.0%, 分别加入可能干扰的物质进行实验。结果表明: 超过 1000 倍的 K⁺、Na⁺、NH₄⁺、Cl⁻、SO₄²⁻、Mg²⁺、Al³⁺, 500 倍的 Ca²⁺、Pb²⁺ 和 Cu²⁺对测定结果无干扰。

2.7 传感器对番茄中甲基对硫磷的残留分析

对花期经过甲基对硫磷处理过的番茄取样, 经过 1.1 部分中样品处理方法处理后, 进行光电化学分析, 检测结果如表 1 所示, 实验均未检出甲基对硫磷。在样品中添加 1.0 ng/mL、2.0 ng/mL、5.0 ng/mL 三个浓度水平的标准样品进行回收率试验, 发现回收率在 99.0%~101.4% 之间, 表明该检测方法可靠。

表 1 样品测定及回收率实验 (n=5)

Table 1 Sample determination and recovery test (n=5)

样品	样品总含量 / (ng/mL)	加入量 / (ng/mL)	测定量 / (ng/mL)	回收率 / %
1	0	1.0	1.01	101.0
2	0	2.0	1.98	99.0
3	0	5.0	5.07	101.4

3 结论

本文将具有良好光电化学性能的 Cd_{0.5}Zn_{0.5}S/G 滴涂在玻碳电极表面, 构建一种用于有机磷农药甲基对硫磷检测的光电化学传感器。由于 G 和 Cd_{0.5}Zn_{0.5}S 的协同作用, 增强了传感器的光电性能, 提高了检测的灵敏度。该方法快速简便、灵敏度高、检测范围宽、检测限低。本研究建立的甲基对硫磷的光电化学检测方法可以为有机磷农药的快速、灵敏测定提供了新思路。

参考文献

[1] 李焱辛,董全.有机磷农药残留检测技术的研究进展[J].中国食品与营养,2010,(4):12-15

- LI Yao-xin, DONG Quan. Detection technical progress of organophosphorus pesticide residue [J]. Food and Nutrition in China, 2010, (4): 12-15
- [2] 伍小红,李建科,惠伟.农药残留对食品安全的影响及对策[J].食品与发酵工业,2005,31(6):80-84
- WU Xiao-hong, LI Jiang-ke, HUI Wei. The effect of pesticide residues on food safety and resolve strategies [J]. Food and Fermentation Industries, 2005, 31(6): 80-84
- [3] 崔洪力,李强,刘美良.农药残留及监控对策[J].农业与技术, 2002, 22(5):74-76
- CUI Hong-li, LI Qiang, LIU Mei-liang. Pesticide residues and monitoring strategy [J]. Agriculture and Technology, 2002, 22(5): 74-76
- [4] Tang Q, Wang X, Yu F, et al. Simultaneous determination of ten organophosphate pesticide residues in fruits by gas chromatography coupled with magnetic separation [J]. Journal of Separation Science, 2014, 37(7): 820-827
- [5] Wang C, Wu Q, Wu C, Wang Z. Determination of some organophosphorus pesticides in water and watermelon samples by microextraction prior to high-performance liquid chromatography [J]. Journal of Separation Science, 2011, 34(22): 3231-3239
- [6] Yue Y, Zhang R, Fan W, et al. High-performance thin-layer chromatographic analysis of selected organophosphorus pesticide residues in tea [J]. Journal of Aoac International, 2008, 91(5): 1210-1217
- [7] Wu WM, Wu YM, Zheng M, et al. Pressurized capillary electrochromatography with indirect amperometric detection for analysis of organophosphorus pesticide residues [J]. Analyst, 2010, 135(8): 2150-2156
- [8] Du D, Wang J, Smith J N, et al. Biomonitoring of organophosphorus agent exposure by reactivation of cholinesterase enzyme based on carbon nanotube-enhanced flow-injection amperometric detection [J]. Analytical Chemistry, 2009, 81(22): 9314-9320
- [9] Zhang W, Asiri A M, Liu D, et al. Nanomaterial-based biosensors for environmental and biological monitoring of organophosphorus pesticides and nerve agents [J]. Trac-Trends in Analytical Chemistry, 2014, 54: 1-10
- [10] Zhang X, Zhao Y, Li S, et al. Photoelectrochemical biosensor for detection of adenosine triphosphate in the extracts of cancer cells [J]. Chemical Communications, 2010, 46(48): 9173-9175
- [11] Hummers William S, Offeman Richard E. Preparation of graphitic oxide [J]. Journal of the American Chemical Society, 1958, 80: 1339-1339