

# 环己烷存在下 $\beta$ -环糊精诱导西维因室温磷光

鹿贞彬<sup>1</sup>, 黄高凌<sup>2</sup>, 朱亚先<sup>1</sup>, 张 勇<sup>2</sup>

(1. 厦门大学 化学系, 福建 厦门 361005; 2. 近海海洋环境科学国家重点实验室(厦门大学),  
厦门大学 环境科学研究中心, 福建 厦门 361005)

**摘要:** 将环己烷(CH)引入  $\beta$ -环糊精( $\beta$ -CD)诱导西维因(CBL)室温磷光(RTP)体系, 由于 CH 和  $\beta$ -CD 及 CBL 形成包络物, 可观测到 CBL 强的 RTP。研究了温度、pH 值以及形成包络物的 3 种组分物质的浓度变化对这一体系 RTP 的影响, 优化了实验条件, 建立了 CBL 的 RTP 测定方法。实验结果表明, 在 2.0~20.0  $\mu\text{g/L}$  质量浓度范围内, CBL 的 RTP 强度和其浓度成正比, 方法检出限达 0.43  $\mu\text{g/L}$ , 相对标准偏差小于 1.50% ( $n=7$ )。将该方法用于合成样品的分析, 结果满意。

**关键词:** 西维因; 环己烷; 包络物; 室温磷光

**中图分类号:** O657.39 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-4957(2005)05-0021-03

## Room-temperature Phosphorescence of Carbaryl Induced by $\beta$ -Cyclodextrin in the Presence of Cyclohexane

LU Zhen-bin<sup>1</sup>, HUANG Gao-ling<sup>2</sup>, ZHU Ya-xian<sup>1</sup>, ZHANG Yong<sup>2</sup>

(1. Chemistry Department, Xiamen University, Xiamen 361005, China; 2. The State Key Lab for Mar. Environ. Sci. of China(Xiamen University), Environment Science Research Center, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

**Abstract:** An intensive room-temperature phosphorescence (RTP) of Carbaryl (CBL) was observed in  $\beta$ -Cyclodextrin ( $\beta$ -CD) aqueous solution in the presence of Cyclohexane (CH) due to the formation of  $\beta$ -CD/CBL/CH inclusion complexes. The effects of temperature, pH values and the variation of concentrations of each component on RTP have been investigated. Under the optimal conditions, an analytical method for the determination of CBL in synthetic samples was established. The correlation coefficient of the calibration curve of CBL was 0.9943 and the linear range was of 2.0-20.0  $\mu\text{g/L}$ . The detection limit was 0.43  $\mu\text{g/L}$  and the average relative standard deviation was less than 1.50% ( $n=7$ ).

**Key words:** Carbaryl; Cyclohexane; Inclusion complexes; RTP

农药残留问题因关系到人体健康, 而备受环境科学工作者的关注。西维因(carbaryl, 简称 CBL) 因高效低毒而得到广泛应用, 但 CBL 可以致癌<sup>[1]</sup>, 因此 CBL 的分析检测就显得格外重要。有关 CBL 分析方法, 已见报道的有高效液相色谱法<sup>[2]</sup>、气相色谱法<sup>[3]</sup>、荧光法<sup>[4]</sup>和室温磷光法(RTP)<sup>[5-9]</sup>等。其中室温磷光法主要集中在固体基质 RTP 和胶束增敏 RTP, 但这些方法在实际样品的处理和分析上都很不方便。而用环糊精-室温磷光法(CD-RTP)法分析检测 CBL 还未见报道, 本文将环己烷(CH)引入 CBL/ $\beta$ -CD 体系, 通过考查温度、pH 值以及形成包络物的组成物质的浓度对体系 RTP 的影响, 优化了实验条件, 建立了一种快速、简单的痕量 CBL 的 CD-RTP 分析方法。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

Cary Eclipse100 荧光分光光度计(VARIAN): 仪器的激发光和发射光的狭缝均为 20 nm。扫描速率为 120 nm/min。激发光波长为 290 nm。CS501 型超级恒温器(重庆试验设备厂)。CBL 标准溶液: 北京应天意标准样品有限责任公司出品的国家标准样(丙酮溶液, 100 mg/L), 用水稀释为 1.0 mg/L 后备用。 $\beta$ -CD (纯度不低于 97%, 苏州味精总厂)重结晶后备用。CH(上海试剂一厂)经蒸馏收集 136~137.5 的馏分。缓冲溶液为磷酸钠缓冲溶液, 利用稀 NaOH 和 HCl 溶液来调节 pH 值。实验用水为 Milli-Q 水。

收稿日期: 2004-07-09; 修回日期: 2005-03-30

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20377035)

作者简介: 鹿贞彬(1976-), 男, 河北保定人, 硕士研究生; 张 勇, 联系人, Tel: 0592-2188685;

E-mail: yzhang@jingxian.xmu.edu.cn

## 1.2 实验方法

移取 100  $\mu\text{L}$  1.0 mg/L 的 CBL 水溶液于 10 mL 容量瓶中, 加入适量的  $\beta$ -CD、CH 后, 用水稀释至刻度, 溶液经摇振混合 1 min 后, 进行 RTP 测定。实验温度为  $15 \pm 0.5$ 。

## 2 结果与讨论

CBL 的分子结构与 1-溴萘类似, 与  $\beta$ -CD 的立体构型相匹配, 能够发生包络。CH 作为第三组分不仅可以起空间调节的作用, 还参与形成了三元包络物, 导致 CBL 产生强的 RTP。CBL 在环境中的半衰期仅为数周, 环境因素对其影响很大, 故其检测条件的控制尤为重要。

### 2.1 三元包络物的 RTP 光谱

按实验方法操作, 分别扫描 CBL 三元包络物的激发光谱和发射光谱, 见图 1 和图 2。从图 2 中可以看到未加 CH 的 CBL/ $\beta$ -CD 体系几乎观察不到 RTP, 加入 CH 后, CBL 在 499 nm 和 528 nm 处出现两个非常强的 RTP 峰, 谢剑炜等<sup>[10]</sup>报道 CH 不仅立体结构有利于形成紧密的三元包络物, 而且其参与形成的三元包络物的表观形成常数往往明显高于醇类或其它烷烃参与形成的三元包络物, 有利于形成稳定的三元包络物。并且 CH 可有效地清除空腔内的氧分子, 在不除氧的情况下诱导体系产生强的 RTP。另外, 文献<sup>[11]</sup>还认为环状分子更倾向于在靠近小腔口的方向以空间填充作用形成更合适的三元包络物, 使磷光体在  $\beta$ -CD 空腔中的移动和旋转受到限制, 从而增强 CBL 的磷光强度。

### 2.2 $\beta$ -CD 用量对 RTP 的影响

$\beta$ -CD 是诱导 CBL 产生强的 RTP 的基本条件, 因此首先考查了其用量对 RTP 的影响。在 CBL 和 CH 混合溶液中, 观察不到 RTP。加入  $\beta$ -CD 可观察到 CBL 的强的 RTP, 并且 RTP 强度随  $\beta$ -CD 浓度的增加而增强,  $\beta$ -CD 用量对 CBL/ $\beta$ -CD/CH 体系 RTP 的影响如图 3 所示。由图 3 可知, 当  $\beta$ -CD 的浓度超过  $3.0 \times 10^{-3}$  mol/L 时, RTP 强度随  $\beta$ -CD 浓度的变化趋于平缓, 且体系也渐渐出现混浊。混浊的原因可能是形成了  $\beta$ -CD 的聚集<sup>[11]</sup>, 为了保证体系不因混浊影响 RTP 的测定, 本实验采用的  $\beta$ -CD 浓度为  $3.0 \times 10^{-3}$  mol/L。

### 2.3 CH 用量对 RTP 的影响

CH 在所研究体系中为诱导强 RTP 的主要因素, 其用量对结果影响显著。故我们考查了不同含量的 CH 对 CBL/ $\beta$ -CD/CH 体系 RTP 的影响(见图 4)。实验结果表明, 当 CH 的用量在 0.01% ~ 0.04% 范围内时, 体系的 RTP 强度随着 CH 量的增加而增强, 表明适量 CH 分子的加入能诱导并大大增加磷光体的 RTP 强度。若继续增加 CH 的浓度, 体系出现混浊, RTP 强度下降。其原因可能是由于 CH 的大量存在, 与 CBL 发生竞争包络, 削弱了 CBL 与环糊精的包络能力, 使 CBL 从  $\beta$ -CD 的空腔内被排挤出来, 从而使 RTP 强度下降。混浊也主要是因为形成了  $\beta$ -CD 的聚集体所致<sup>[13]</sup>。因此, 实验中选择 CH 的含量为 0.04%。

### 2.4 温度对体系 RTP 的影响

温度对 CBL 的 RTP 强度影响很大, 主要是因为碰撞失活和

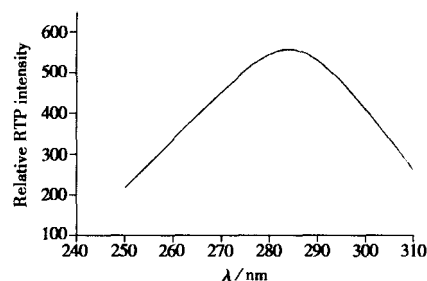


图 1 西维因的 RTP 激发光谱

Fig. 1 RTP excitation spectrum of CBL  
CBL = 10.0  $\mu\text{g/L}$ ,  $c_{\beta\text{-CD}} = 3.0 \times 10^{-3}$  mol/L,  
CH = 0.04%

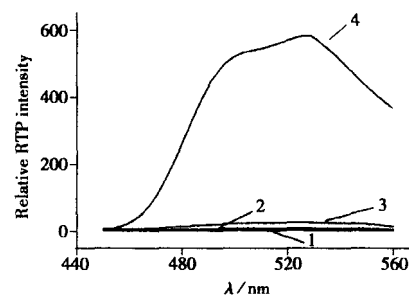


图 2 西维因的 RTP 发射光谱

Fig. 2 RTP Emission spectra of CBL  
CBL = 10.0  $\mu\text{g/L}$ ,  $c_{\beta\text{-CD}} = 3.0 \times 10^{-3}$  mol/L,  
CH = 0.04%  
1.  $\beta$ -CD; 2.  $\beta$ -CD/CBL; 3.  $\beta$ -CD/CH; 4.  $\beta$ -CD/CBL/CH

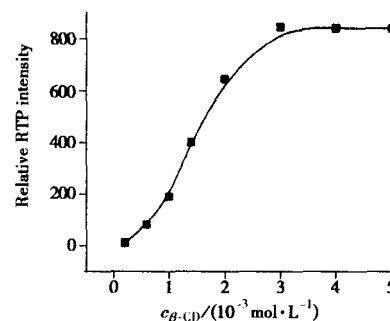


图 3 环糊精用量对 CBL/ $\beta$ -CD/CH 体系 RTP 的影响

Fig. 3 Effects of  $\beta$ -CD concentrations on the relative RTP intensities of CBL/ $\beta$ -CD/CH  
CBL = 10.0  $\mu\text{g/L}$ , CH = 0.04%

溶解氧的猝灭效应。RTP的碰撞失活与温度关系密切, 本文在 5~55 范围内考查了温度对 CBL/ -CD/ CH 体系 RTP 的影响。所研究体系的 RTP 强度随温度升高而下降, 温度越低 RTP 越强, 但在 15 附近其 RTP 强度相对较稳定。本实验温度控制在 15 ±0.5 。

### 2.5 pH 值对体系 RTP 的影响

我们知道, CBL 在碱性条件下发生水解反应, 反应方程式如右图所示。因此考虑 pH 值对体系 RTP 的影响对优化实验条件意义重大。实验结果表明, 在 pH=6.8 时, 体系的 RTP 强度最强, 而当溶液呈现碱性时, 体系 RTP 强度下降, 其原因是 CBL 发生水解反应, 水解产物为萘酚, 受激发后不产生磷光<sup>[6]</sup>, 故本实验在 pH=6.8 时进行检测。

### 2.6 CBL/ -CD/ CH 体系的分析特性

在以上实验结果的基础上我们考察了该体系的分析特性, 实验结果表明随着 CBL 浓度的增大, CBL 的 RTP 强度逐渐提高, 并且在 2.0~20.0 μg/L 范围内 RTP 强度与 CBL 浓度成线性关系。线性拟合方程为:  $y = 40.86x + 159.04$  ( $r = 0.9943$ ), 其中  $x$  是 CBL 的质量浓度, 单位为 μg/L。由 3 倍的标准偏差除以工作曲线的斜率得 CBL 的检出限为 0.43 μg/L, 7 次平行测定的相对标准偏差小于 1.02%。

将该方法应用于合成样品的分析, 测得样品中 CBL 含量为 10.34 μg/L, 7 次平行测定的相对标准偏差小于 1.50%, 加标回收率大于 91%。实验数据列于表 1。

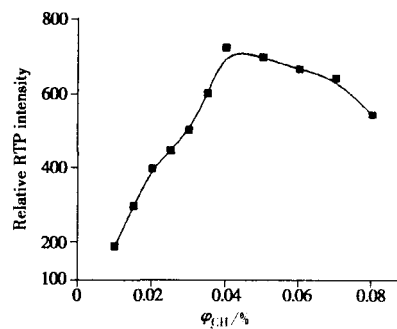


图 4 CH 用量对 CBL/ -CD/ CH 体系 RTP 的影响

Fig. 4 Effects of CH concentrations on the relative RTP intensities of CBL/ -CD/ CH  
CBL = 10.0 μg/L, c-CD = 3.0 × 10<sup>-3</sup> ml/L

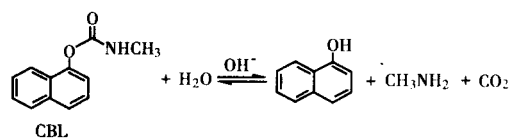


表 1 合成样品 CBL 的分析结果

Table 1 Analytical results of CBL in synthetic samples ( $n = 7$ )

Sample	CBL / ( $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ )	RSD s/ %	Added	Found	Recovery R/ %
			$\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	$\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	
Sample 1	10.34	1.02	5.00	4.56	91
Sample 2	15.01	1.50	3.00	2.75	92

## 3 结 论

上述实验结果表明, 适量 CH 存在下, -CD 可诱导 CBL 产生强的 RTP。在 CBL/ -CD/ CH 体系中, 由于 CH 与 -CD 之间具有特殊的空间匹配效应, 在包络体系形成过程中起了空间调节的作用, 并参与形成了三元包络物而使 CBL 呈现强的 RTP 光谱。通过优化实验条件, 建立了痕量 CBL 的 CD-RTP 分析方法。合成样品的分析结果表明, 与其它方法<sup>[5~9, 11]</sup>及 AOAC(美国官方农业化学家协会)的标准方法<sup>[12]</sup>相比, 该方法在分析 CBL 残留方面具有较高的灵敏度和较低的检出限, 而且操作简单, 这为我们在农药残留分析方法的研究中提供了新的思路。

### 参考文献:

- [1] KHALAF KD, MORALES- RUBIO A, GUARDYA MD L. [J]. Anal Chim Acta, 1993, 280: 231 - 238.
- [2] STRAITJ R, THORNWALL G C, EHRICH M. [J]. J Agric Food Chem, 1991, 39: 710 - 713.
- [3] NAKAMOTO R J, PAGE M. [J]. Bull Environ Contam Toxicol, 1986, 37: 415 - 420.
- [4] SANCHEZ F G, BLANCO C C. [J]. Talanta, 1990, 37: 573 - 578.
- [5] GHAUCH A. [J]. Fresenius J Anal Chem, 2000, 367: 545 - 550.
- [6] DEMIRBAS A. [J]. The Science of the Total Environment, 1998, 220: 235 - 241.
- [7] PANADERO S, GOMEZHENZ A, PEREZ BENDITO D. [J]. Anal Chem, 1994, 66: 919 - 923.
- [8] CAPIÁN V L F, DEHEIDEL M KA, AVIDAD R. [J]. Fresenius J Anal Chem, 1998, 362: 307 - 312.
- [9] LONG Wenqing, LI Longdi, TONG Aijun. [J]. Chinese Analytical Chemistry(龙文清, 李隆弟, 童爱军. [J]. 分析化学), 2002, 30(10): 1201 - 1205.

(下转第 27 页)

现性。将酶电极置于含有  $5 \times 10^{-4}$  mol/L 葡萄糖的磷酸缓冲溶液 (pH 7.0) 中连续测定 5 h, 该传感器保持有 95% 的活性。该电极不使用时, 用蒸馏水冲洗一下, 吸干。置于 4 的磷酸缓冲溶液中保存。20 d 后, 该电极的响应下降约 5%。1 个半月后, 该电极的活性下降约 15.7%。

2.4.2 干扰物质的影响 在含  $5 \times 10^{-5}$  mol/L 葡萄糖的 pH 7.0 磷酸缓冲溶液中, 对可能的干扰物质进行测定。实验结果表明, 磷酸溶液中大量存在的  $\text{Na}^+$ 、 $\text{HPO}_4^{2-}$ 、 $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、100 倍的 L-苏氨酸、L-半胱氨酸、L-赖氨酸,  $2 \times 10^{-5}$  mol/L 抗坏血酸和尿酸对测定结果无影响。

### 3 结 论

纳米金溶胶与聚乙烯醇缩丁醛 (PVB) 构成复合固酶基质, 以溶胶-凝胶法固定葡萄糖氧化酶 (GOD) 于聚亚甲基蓝修饰的玻碳电极表面, 制备的葡萄糖生物传感器, 具有选择性好、灵敏度高、稳定性好、抗干扰能力强、寿命长等优点, 且传感器制作简单, 使用方便, 克服了把介体放入溶液中的缺点。同时这种新方法适宜其它媒介体和酶体系。

#### 参考文献:

- [1] COCHE- GUETENTE L, DERONZIER A, MAILLEY P, *et al.* [J]. *Anal Chim Acta*, 1994, 289(2): 143 - 153.
- [2] PAN D W, CHEN J H, NIE L H, *et al.* [J]. *Anal Biochem*, 2004, 324(1): 115 - 122.
- [3] MALITESTA C, PALMISANO F, TORSIL, *et al.* [J]. *Anal Chem*, 1990, 62(24): 2735 - 2740.
- [4] SUN Yuanxi, YE Baoxian, ZHOU Xingrao. [J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*(孙元喜, 冶保献, 周性尧. [J]. *分析化学*), 1998, 26(2): 166 - 169.
- [5] DONG Shaojun, CHE Guangli, XIE Yuanwu. *Chemically Modified Electrodes*[M]. Beijing: Science Press(董绍俊, 车广礼, 谢远武, 等. *化学修饰电极*[M]. 北京: 科学出版社), 1995.
- [6] CRUMBLISS A L, PERINE S C, STONEHUERNER J, *et al.* [J]. *Biotech Bioeng*, 1992, 40(4): 483 - 490.
- [7] CHEN ZJ, QU X M, TANG F Q. [J]. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 1996, 7(3/4): 173 - 179.
- [8] SLOTJ W, GEUZE HJ. [J]. *Eup J cell Bio*, 1985, 38(1): 87 - 93.
- [9] LIU Baixiang, LI Qinshan, ZHONG Jianjiang, *et al.* [J]. *Journal of East China University of Science and Technology*(刘白祥, 李青山, 钟建江, 等. [J]. *华东理工大学学报*), 1998, 24(2): 225 - 228.

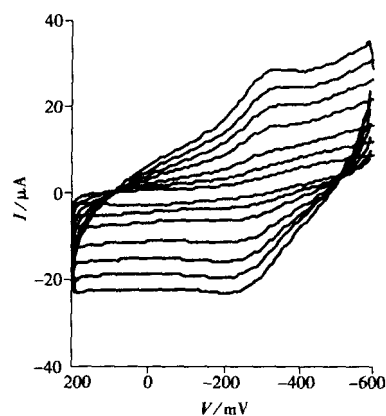


图4 葡萄糖传感器在不同扫速下的循环伏安图

Fig. 4 Cyclic voltammograms of glucose sensor in 0.1 mol/L phosphate buffer (pH 7.0) at different scan rate (from inner to outer) of 10, 25, 50, 100, 150, 200 and 250 mV/s at 25

(上接第 23 页)

- [10] XIE Jianwei, XU Jingou, CHEN Guozhen, *et al.* [J]. *Science in China (B series)* (谢剑伟, 许金钩, 陈国珍, 等. [J]. *中国科学 B 辑*), 1996, 26: 269 - 274.
- [11] WEI Y S, JIN W J, ZHU R H, *et al.* [J]. *Talanta*, 1994, 41: 1617 - 1621.
- [12] China National Import & Export Commodities Inspection Corporation. *The Comprehensive Compilation of Analyses for Foodstuffs* [M]. Beijing: Higher Education Press (中国进出口商品检验检疫局. *食品分析大全* [M]. 北京: 高等教育出版社), 1997. 457 - 460.
- [13] JIN W J, WEI Y S, XU A W, *et al.* [J]. *Spectrochimica Acta*, 1994, 50A: 1769 - 1775.