

DOI 10.3724/SP.J.1096.2010.01127

氧化乐果的振动光谱及其表面增强拉曼散射研究

吉芳英*¹ 黎 司¹ 虞丹尼² 周光明² 何 强¹

¹ (重庆大学城市建设与环境工程学院, 三峡库区生态环境教育部重点实验室, 重庆 400030)
² (西南大学化学化工学院, 重庆 400715)

摘 要 采用 ATR-FTIR、FT-拉曼表征了氧化乐果在酸、碱、中性条件下的振动光谱, 获得了氧化乐果分子较为全面的结构振动信息; 以金/银核-壳粒子为基底, 获得了不同浓度及其酸碱条件下氧化乐果的表面增强拉曼散射 (SERS) 光谱, 考察了其分子在该基底表面的吸附状态及其酸碱影响, 推测了氧化乐果的 SERS 机理; 结果表明: $\nu_{as}(\text{NH})$, $\nu_{as}(\text{CH}_3)$, Amide I, $\nu(\text{P}-\text{O}-\text{C})$, $\nu(\text{P}=\text{O})$, $\nu(\text{C}-\text{S})$ 为氧化乐果分子特征振动; 中性条件下, 氧化乐果浓度低于 $2.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ 已无明显 SERS; 酸、碱条件下, 在 $2.0 \times 10^{-10} \text{ mol/L}$ 氧化乐果分子与基底的作用仍显著, 尤其酸性的 SERS 更强; 氧化乐果主要以磷酸酯结构与基底表面作用, 探讨了酸碱条件下的不同水解历程对该作用的影响, 为研究有机磷农药的形态变化提供了参考。

关键词 氧化乐果; 衰减全反射-FT-红外光谱; FT-拉曼光谱; 表面增强拉曼散射; 水解

1 引 言

氧化乐果又名氧乐果, 化学名为 *O, O*-二甲基-*S*-(*N*-甲基氨基甲酰甲基) 硫赶磷酸酯, 具有广谱、高效、内吸高毒性等特点, 是目前使用量最大的一类有机磷农药^[1, 2], 化学结构式如图 1 所示。氧化乐果广泛而大量的使用, 在有效预防虫害和提高了农作物产量同时, 也对人畜安全带来负面影响^[3, 4], 目前, 氧化乐果等有机磷农药的残留定量检测方法有 GC 法^[4~6]、HPLC 法^[5, 7]、传感器法^[1, 8]、酶法^[9]及流动注射化学发光法^[2]等。毒理研究表明, 在一定条件下, 通常被认为非持久性污染物的氧化乐果, 也能表现出较长的残存期而蓄积在人和动物体内, 对机体造成损伤^[10]。因此, 在定量检测基础上, 有必要研究氧化乐果等有机磷农药的结构、形态及其转化规律, 更深入地探讨有机磷农药的环境行为。

振动光谱技术是解析分子结构的重要工具, 联合红外、拉曼等不同的响应活性, 在表征结构方面具有独特的优势^[11], 为结构及基团特征振动提供丰富的信息。衰减全反射 (ATR)-红外克服了常规 KBr 压片的缺点, 更便捷地表征样品, 尤其适合液态样品^[12]。表面增强拉曼散射 (SERS) 能显著提高普通拉曼信号强度, 获得更为丰富的结构及界面反应等信息^[13~15]。本研究采用 ATR-FTIR、FT 拉曼振动光谱技术表征氧化乐果, 并选择增强因子与粒径均一性相统一的金/银核-壳复合粒子^[16]基底, 获得氧化乐果的 SERS。实现联合红外、拉曼及 SERS 考察氧化乐果的结构振动, 结合酸碱条件下氧化乐果的水解过程, 推测了分子 SERS 机理及其在基底表面的吸附状态, 为深入研究其它有机磷农药在环境中的形态变化提供了参考。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

RFS 100/S FT 拉曼光谱仪 (德国 Bruker 公司), 激光强度 60 mW, 扫描 80 次, 分辨率 4 cm^{-1} ; RPreStige-21 FT 红外光谱仪 (日本 Shimadzu 公司), $3600.0 \sim 600.0 \text{ cm}^{-1}$ 扫描 40 次, 分辨率 4 cm^{-1} ; HART 水平衰减全反射附件 (美国 PKE Technologies 公司,), 配 ZnSe 晶体, 入射角 45° , 折射率 2.4 测量范围 $4000 \sim 600 \text{ cm}^{-1}$ 。

氧化乐果 (分析纯, 德国 Dr. Ehrenstorfer 实验室), 直接使用; 氯金酸、 AgNO_3 及柠檬酸钠均为分析

2009-11-24 收稿; 2010-03-09 接受
本文系科技部中德合作项目 (Na 2007DF490660)、教育部科技创新重大项目培育资金 (Na 708671) 资助
* E-mail: jf@equ.edu.cn

纯;实验用水为超纯水 (18 2MΩ·cm)。

2 2 实验方法

振动光谱: 各取 2 mL 氧化乐果, 用 NaOH 和 HCl 调节 pH, 得到酸性、碱性及中性的氧化乐果; 按 2. 1 仪器条件, 将不同酸碱性的氧化乐果分别装入拉曼样品池, 测定拉曼光谱; 再各取 20 μL 酸、碱、中性的氧化乐果, 分别测定红外光谱。操作如下: 在红外仪主机中装入 ATR 附件装置, 以 ZnSe 为 ATR 晶体, 经扣除背景扫描后, 将酸、碱及中性氧化乐果均匀涂在 ZnSe 表面, 分别测定红外光谱并作 ATR 校正。

SERS 光谱: 基底采用金/银核-壳复合粒子, 粒径约 (50 ± 5) nm。此基底兼备金粒子的均一性和银粒子的高增强性, 其具体制备和表征见文献 [16]。取适量氧化乐果, 并配制浓度为 2. 0 × 10⁻¹ ~ 2. 0 × 10⁻¹⁰ mol/L 系列氧化乐果溶液, 将纯氧化乐果及其系列浓度的氧化乐果分别与基底胶体以 1: 1 体积比混合作用, 测得 SERS 光谱; 调节该系列浓度氧化乐果的 pH 值在酸性和碱性范围, 分别测定 SERS 光谱。

3 结果与讨论

3 1 氧化乐果的振动光谱

由图 1a 可见, 氧化乐果的拉曼、红外峰位在 3091~ 3304 cm⁻¹, 600~ 299 cm⁻¹, 1556 cm⁻¹ 响应差异而互相弥补, 较为全面揭示了氧化乐果振动, 表 1 列出了振动峰位及归属。特征振动有 ν_{as}(NH)、ν_{as}(CH₃)、Amide I、δ(P—O—C)、ν(P=O) 等, 其红外、拉曼峰位基本对应, ν_{as}(NH) 分别在 3304 和 3288 cm⁻¹, 后者强度较弱; 甲基的对称与不对称伸缩在 2954(2955) cm⁻¹、2852 cm⁻¹, 仅红外响应较弱; 1660(1663) cm⁻¹ 为 Amide I; 仅红外的 Amide II 带在 1556 cm⁻¹; 1244(1256) cm⁻¹ 为 CH₂ 卷曲; 769 (770) cm⁻¹ 为较强的 P—O—C 对称伸缩, 690(696) cm⁻¹ 为 C—S 伸缩等。拉曼光谱低波段为氧化乐果分子内骨架的振动提供了较为丰富的信息, 集中体现了分子链上 δ(P—O—C) 及弱峰 δ(P—S—C)、ν_s(P—O—C)。

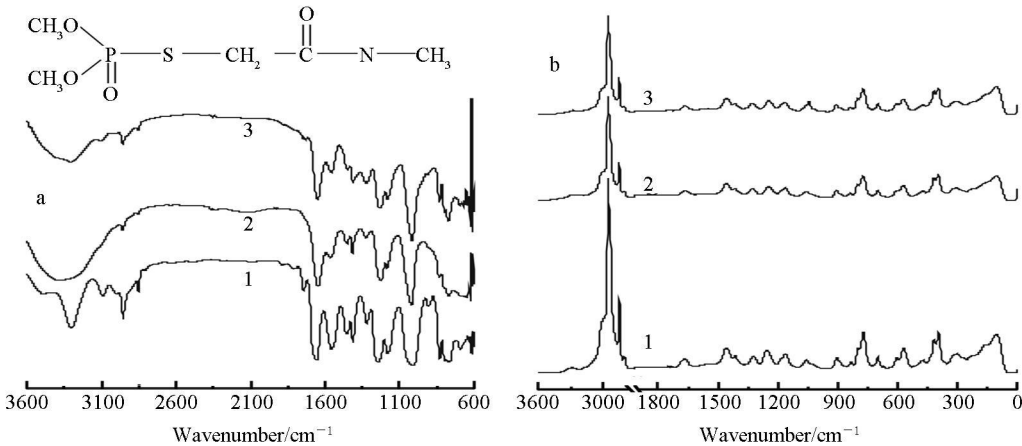


图 1 不同酸碱条件下氧化乐果的 ATR-FT 红外 (a) 和 FT-拉曼光谱 (b) 图

Fig 1 Attenuated total reflection(ATR)-FTIR (a) and Raman (b) spectra of omethoate at neutral (1), alkaline (2) and acidic(3) conditions

由图 1a-2、a-3 和图 1b-2、b-3 可见, 在酸、碱条件下, 氧化乐果的振动峰位及强度均有显著变化。拉曼光谱中主要表现为各峰强减弱; 红外光谱在低波数的一些基团几乎消失。碱性条件 (pH 9~ 12), OH⁻ 进攻磷酸基的磷原子, 甲氧基成为离去基团^[17] (图 2)。红外光谱中, ν_{as}(P—O—C) 变弱且蓝移, ν_{as}(NH) 由强峰变平宽峰也略有蓝移。甲氧基解离也导致 ν(P=O) 强度减弱。拉曼光谱中, 除与磷酸酯键相关结构的振动如 δ(P—O—C), ν(P=O) 显著降低外, 链上 CH₃、C—C 的振动也受到一定影响。酸性条件 (pH = 3~ 5), 红外光谱中, ν_{as}(P—O—C)、ν_s(P—O) 仍较强, 表明酯键结构存在, 甲氧基未完全解离, P—O—C 上的氧原子先质子化, 水分子再进攻碳原子使甲氧基离去^[17]。1226 cm⁻¹ ν(CN), 1654 cm⁻¹ ν(P=O) 峰强略减弱, ν(P=O) 红移 14 cm⁻¹。3296 cm⁻¹ ν_{as}(NH) 也略平宽。拉曼

续表 1(Continued to Table 1)

红外峰 R peaks (cm^{-1})	氧化乐果 Omethoate 拉曼位移 Raman shift (cm^{-1})	红外 R	表面增强拉曼位移 SERS shift (cm^{-1})	归属 Assignments 拉曼 Raman	表面增强光谱 SERS
904 (w)	905 (w)	899/905 (m)	δ (P—O)	δ (P—O)	δ (P—O)
769 (m)	770 (s)	756/772 (s)	ν_s (P—O—C)	ν_s (P—O—C)	ν_s (P—O—C)
690 (w)	696 (w)	687 (w)	ν (C—S)	ν (C—S)	ν (C—S)
	569 (m)	567 (m)		τ (C=O)	τ (C=O)
	415 (s)	397 (vs)		δ (P—O—C)	δ (P—O—C)
	299 (w)	297 (w)		点阵振动 Lattice mode	点阵振动 Lattice mode

a 缩写 (Abbreviations): vs 很强 (Very strong); s 强 (Strong); m. 中强 (Medium); w. 弱 (Weak); ν 伸缩振动 (Stretching); δ 变角振动 (Deformation); τ 扭转振动 (Torsion); ρ 平角摇摆 (Rocking); subscript as 反对称 (Antisymmetric); subscript s 对称 (Symmetric)。

低至 2.0×10^{-10} mol/L, 即接近单分子状态, 空间效应上利于该甲基及 C=O 与基底作用产生 SERS。酸性时, 氧化乐果的 SERS 分两种情况, 高于 2.0×10^{-2} mol/L, 其 SERS 规律与纯氧化乐果的 SERS (图 3) 类似; 低于 2.0×10^{-3} mol/L 的 SERS 呈现较大差异: 低于 2.0×10^{-4} mol/L, 1319 cm^{-1} ν (P=O)、 752 cm^{-1} 、 ν_s (P—O—C)、 397 cm^{-1} 、 δ (P—O—C) 消失, ν_s (P—O—C) 蓝移至 799 cm^{-1} , ν_{as} (P—O—C)、 ν (P=O) 分别红移到 1022 和 1396 cm^{-1} , 各峰强度随浓度降低而增加, 在 2.0×10^{-9} mol/L 稳定。由酸性氧化乐果水解过程^[17], 磷酸酯中 O 质子化, C 被水分子进攻, 其构型改变对 δ (P—O—C) 不利, 在低浓度其 SERS 消失; 但甲氧基离去过程中, ν_{as} (P—O—C)、 ν (P=O) 空间效应最有利, 表现较强 SERS。同时, 低浓度水解, 分子链另一侧 C=O、H—N 也获得有利的空间效应与基底作用, 但因浓度低及甲氧基离去程度限制, Amidel 的 SERS 较弱。

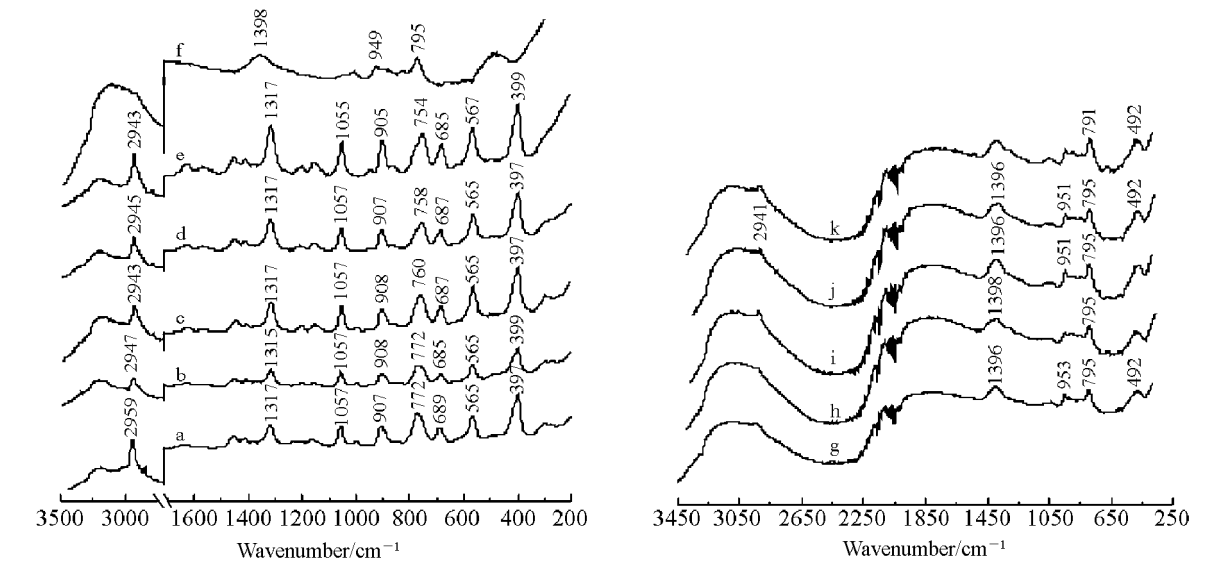


图 4 碱性条件下不同浓度氧化乐果的 SERS
Fig 4 SERS of omethoate with different concentrations at basic condition
a Pure omethoate b to k $2.0 \times 10^{-1} \sim 2.0 \times 10^{-10}$ mol/L

3.3 氧化乐果与基底的作用模型

氧化乐果与基底作用与酸碱条件、水解历程和浓度密切相关。中性氧化乐果在 2.0×10^{-2} mol/L, P—O—C、P=O 及 CH₃ 在基底表面的振动增强显著。P—O—C、P=O 为非共振增强, 具有短程效应, 由磷酸酯结构与粒子表面电荷转移的化学成键引起^[22]。浓度再降低, 无足够的氧化乐果吸附到基底上, 其 SERS 急剧减弱; 酸、碱条件下, 因氧化乐果金根核壳粒子体系的聚沉速度被外在的酸或碱加快, 因此, 即使在 2.0×10^{-10} mol/L 氧化乐果的 SERS 仍明显, 以酸性最为突出。碱性时, OH⁻ 进攻磷

- 15 YU Dan-Ni(虞丹尼), ZHOU Guang-Ming(周光明), LI Si(黎 司), YANG Da-Cheng(杨大成). *Spectroscopy and Spectral Analysis*(光谱学与光谱分析), **2008**, 28(7): 1599~ 1563
- 16 ZHOU Guang-Ming(周光明), YU Dan-Ni(虞丹尼), LI Si(黎 司), YANG Da-Cheng(杨大成). *Acta Phys. Chim. Sin.* (物理化学学报), **2007**, 23(9): 1478~ 1482
- 17 WANG Lian-Sheng(王连生). *Chemistry of Organic Pollution*(有机污染化学). Beijing(北京): High Education Press (高等教育出版社), **2004** 123~ 127
- 18 DING Song-Yuan(丁松园), WU De-Ying(吴德印), YANG Zhi-Lin(杨志林), REN Bin(任 斌), XU Xin(徐 昕), TIAN Zhong-Qun(田中群). *Chin. J. Chinese Universities*(高等学校化学学报), **2008**, 29(12): 2569~ 2581

Study of Omethoate by Vibrational and Surface Enhanced Raman Spectroscopy

JI Fang-Ying¹, LI Si, YU Dan-Ni, ZHOU Guang-Ming², HE Qiang¹

¹(Faculty of Urban Construction and Environmental Engineering, Chongqing University, Chongqing 400030)

²(School of Chemistry and Chemical Engineering, Southwest University, Chongqing 400715)

Abstract The vibrational structure of omethoate and its changing features under different acid and base conditions were characterized by attenuated total reflection (ATR)-FTIR, FT-Raman spectroscopy and the comprehensive information about omethoate structure vibrational characteristics was obtained. The surface enhanced Raman scattering (SERS) spectra of omethoate at different concentrations with different acid and base conditions adsorbed on the substrate of core-shell Au/Ag nanoparticles were also presented. The adsorption states of omethoate on the substrate's surface and effects by the different acid-base conditions were investigated with speculation of the SERS mechanism. From the results $\nu_{as}(\text{NH})$, $\nu_{as}(\text{CH}_3)$, amide I, $\nu(\text{P}=\text{O}-\text{C})$, $\nu(\text{P}=\text{O})$, $\nu(\text{C}-\text{S})$ are the characteristic peaks in omethoate structure's vibrations. Below 2.0×10^{-2} mol/L, omethoate had no obvious SERS at neutral condition, but there are still interactions between omethoate and the substrate in acidic and basic conditions even at 1.0×10^{-10} mol/L, especially in acidic condition. Interactions of omethoate with the substrate's surface are mainly through its phosphate ester's structure, to which the effects from different hydrolysis courses at acidic and basic conditions were revealed. This could be a reference for the other organophosphorus pesticides' transform characterization in environment.

Keywords Omethoate; Attenuated total reflection-Fourier transform infrared spectrometry; Fourier transform-Raman; Surface enhanced Raman spectrometry; Hydrolysis

(Received 24 November 2009; accepted 9 March 2010)

《有机农药及中间体质谱手册》

该书是一部有机农药及中间体与代谢物的质谱工具书。全书共收集整理了 1412 种有机农药及中间体与代谢物, 包括有机氯杀虫剂、有机磷杀虫剂、氨基甲酸酯类杀虫剂、沙蚕毒素类杀虫剂、卫生及建筑害虫防治剂、拟除虫菊酯类杀虫剂、其他杀虫剂、杀螨剂、增效剂、杀鼠剂、杀菌剂、除草剂、植物生长调节剂及农药中间体十四部分, 几乎每个品种均列出了中文通用名称、英文通用名称、中文化学名称、英文化学名称、中文别名、英文别名、分子式、分子量、CAS 登录号、分子结构式和电子轰击质谱图 (EMS)。为便于检索, 书后附有中文名称索引、英文名称索引、分子式索引和 CAS 登录号索引。

该书信息量大、实用性强、索引完备, 可供农业、环境保护、检验检疫、医疗卫生、司法鉴定等行业和有关高等院校、科研单位参考。

该书由李宏森、黄克建主编, 化学工业出版社于出版, 定价 135.00 元。