

有机杀虫剂荧光光谱检测实验研究

王忠东¹, 李东明¹, 王玉田²

1. 大庆石油学院, 黑龙江 大庆 163318

2. 燕山大学电气工程学院, 河北 秦皇岛 066004

摘要 研究了氨基甲酸酯类、苯甲酰胺类、杀菌剂类等几种常用有机杀虫剂的荧光特征, 为进一步利用荧光法检测农药提供了理论依据。结果表明, 这些有机杀虫剂在一定的溶剂条件下受紫外光激发时能够发出很强的荧光, 而且荧光光谱清晰、分辨率高, 证明利用荧光光谱法对相关杀虫剂进行定性定量检测分析是可行的。

关键词 有机杀虫剂; 分子结构; 荧光光谱; 农药检测

中图分类号: S482.3, O621.2

文献标识码: A

文章编号: 1000-0593(2007)11-2321-04

引言

在现代化农业生产中, 氨基甲酸酯类、苯甲酰胺类、杀菌剂类等有机杀虫剂被大量而反复使用, 它们已经对人类及其生存环境造成了很大危害, 每年由于农药污染的中毒事件屡屡发生^[1]。随着人们生活水平和生活质量的日益提高, 人们对各种农药污染越来越警惕, 并且开发了许多检测技术对生态环境中的农药污染进行检测, 主要有生物传感器技术, 免疫检测技术, 色谱技术, 分光光度技术等^[2]。但这些方法都存在着前期处理烦琐、使用成本高、操作困难等缺点, 使普及应用受到限制。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^[3]。文中通过分析几种农业生产中常用有机杀虫剂的分子结构特点, 结构与荧光特性的关系, 研究了它们荧光产生的机理, 并对这些农药的荧光进行了检测, 期望为进一步研究农药残留荧光检测技术奠定基础。

根据分子轨道理论, 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^[3, 4]。

要研究有机物的荧光特性, 物质本身必须具有荧光性, 但并非所有物质都能发荧光。分子发荧光主要取决于它自身的能量状态, 即该分子的化学结构。也就是说, 能产生荧光

的物质首要条件必须有一个吸收结构, 即物质分子中具有吸收特征频率的光能团。因而, 荧光通常是发生在那些带有延伸的 π 电子轨道的分子或带有共轭双键体系的有机分子中, 或者分子中具有不饱和的、平面型刚性结构, 这些都是具有光能吸收和荧光发射的基团^[3, 4]。

1 实验部分

1.1 实验系统

实验系统采用英国 Edinburgh Instruments 公司生产的 F920 型稳态荧光光谱仪, 由激发光源、激发光单色仪、发射光单色仪、荧光探测器、计算机控制及数据处理系统组成, 示意图如图 1 所示。

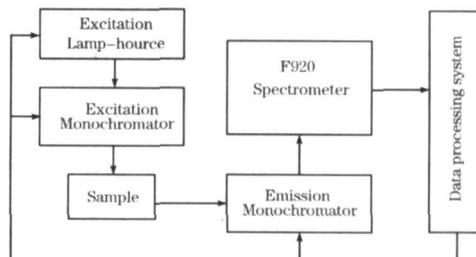


Fig 1 Schematic of F920 fluorescence spectrum measurement system

该实验系统使用的激发光源为 Xe900 氙灯, 功率 450

收稿日期: 2006-08-16, 修订日期: 2006-11-18

基金项目: 国家自然科学基金项目(60272027), 中国石油天然气总公司中青年创新基金项目(07e1011), 黑龙江省博士后基金和黑龙江省自然科学基金项目(F200607)资助

作者简介: 王忠东, 1968年生, 大庆石油学院应用技术学院教授, e-mail: dqpiwzd39@126.com

W, 光谱范围 190~2 600 nm, 适用于 UV, Vis 和 IR 光谱区, 内置步进电机控制光栅实现波长扫描。仪器的光谱响应范围 200~900 nm, 分辨率可达 1 nm, 并具有低温冷却装置以保证光电探测器的低噪声, 特别适合于有机物荧光光谱检测。

1.2 试剂材料

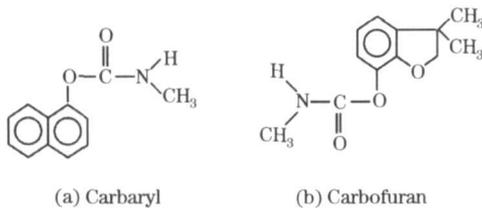
试剂: 纯度 99% 的甲萘威, 呋喃丹, 卡死克, 盖虫散和多菌灵农药。

溶剂: 甲醇(分析纯), 去离子水。

2 光谱实验与分析

2.1 氨基甲酸酯类杀虫剂

氨基甲酸酯类杀虫剂常用的有甲萘威、呋喃丹, 其分子结构简式如图 2 所示。从分子结构式可以看出, 甲萘威是由萘基与氨基甲酰基($-\text{OCONHCH}_3$)结合的产物。根据分子轨道理论, 苯分子轨道是一个包含 6 个碳原子的封闭的 π 键共轭体系, 在紫外区能发出一定的荧光^[3-5]。萘中共轭双键增加, 其荧光强度比苯增强很多。可以把氨基甲酰基看作是一个取代基, 通过诱导效应和共轭效应而影响萘环上的电子密度分布。因为 $-\text{OCONHCH}_3$ 是一个给电子基团, 使萘环上的电子密度增加和分子基态激发能降低, 故能增强分子的荧光。



(a) Carbaryl (b) Carbofuran
Fig 2 The simple molecular formulas of carbaryl and carbofuran

呋喃丹可看作是苯并呋喃上的 H 原子被两个甲基和一个氨基甲酰基所取代。而苯并呋喃本身是具有平面刚性结构, 且含有共轭双键, 因而它也能发出具有足够强度的荧光^[5-7]。

通过荧光扫描实验分别获得甲萘威的激发光谱和荧光光谱, 如图 3 和图 4 所示。从光谱图可知, 甲萘威在纯甲醇中具有很强的吸收特性和荧光特性。其激发光谱峰在波长 295~335 nm 的紫外波谱区域, 分别在 318 和 332 nm 有两个波峰, 波形清楚、分辨率很高。以最大峰值波长 318 nm 为激发波长扫描获得甲萘威的荧光光谱(见图 4), 甲萘威发出的荧光光谱有效范围为 630~760 nm, 荧光波段位于可见光区域, 在该波段上的 648 和 675 nm 处各有一个最大峰。

图 5 和图 6 分别为呋喃丹的激发光谱与荧光光谱图, 激发光谱范围为 280~420 nm, 主要位于紫外区, 最大峰波长为 315 nm。以 315 nm 激发呋喃丹所获得的荧光光谱位于可见光区域, 分别在 610 和 620 nm 各有一波峰, 最大峰值波长是 610 nm。由图可知, 其荧光光谱位于 570~800 nm 频段内, 波形同甲萘威相似, 这可以说明甲萘威和呋喃丹同属于

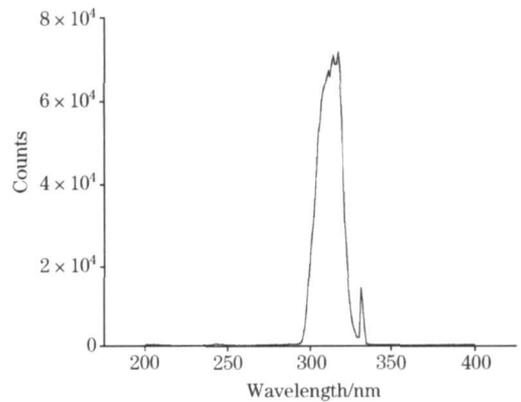


Fig 3 Excitation spectrum of carbaryl in methanol

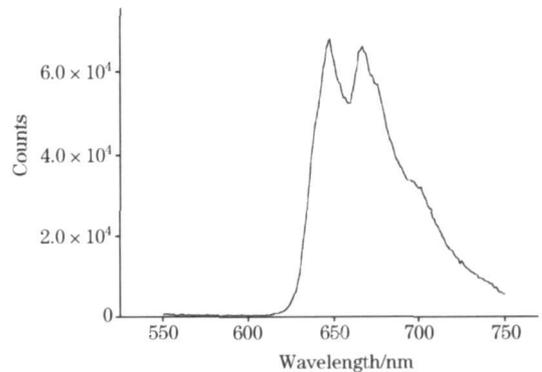


Fig 4 Fluorescence spectrum of carbaryl in methanol

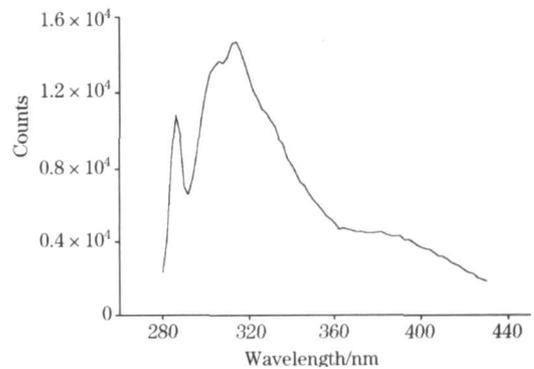


Fig 5 Excitation spectrum of carbofuran in methanol

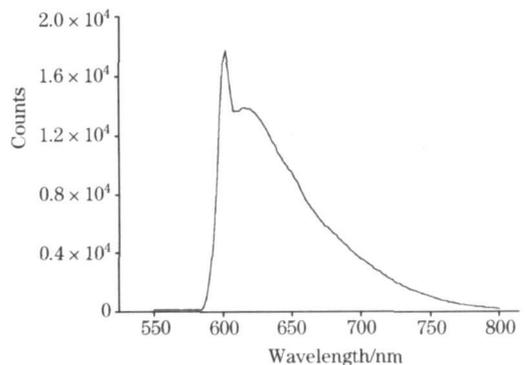


Fig 6 Fluorescence spectrum of carbofuran in methanol

氨基甲酸酯类有机物, 它们具有相似的分子结构, 因而有一定的荧光特性。

2.2 苯甲酰胺类农药

苯甲酰胺类杀虫剂农药主要有卡死克、盖虫散等。它们的分子结构式如图 7 所示。

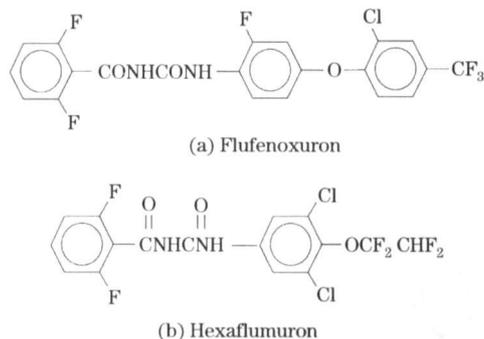


Fig 7 Structural formulas of flufenoxuron (a) and hexaflumuron (b)

取适量卡死克和盖虫散, 分别溶于甲醇并转移至 50 mL 容量瓶中, 然后用去离子水进行稀释, 实验温度为 20 ℃, 实验步骤同氨基甲酸酯农药实验。分别获得了它们的激发光谱和荧光光谱, 如图 8, 图 9 和图 10 所示。

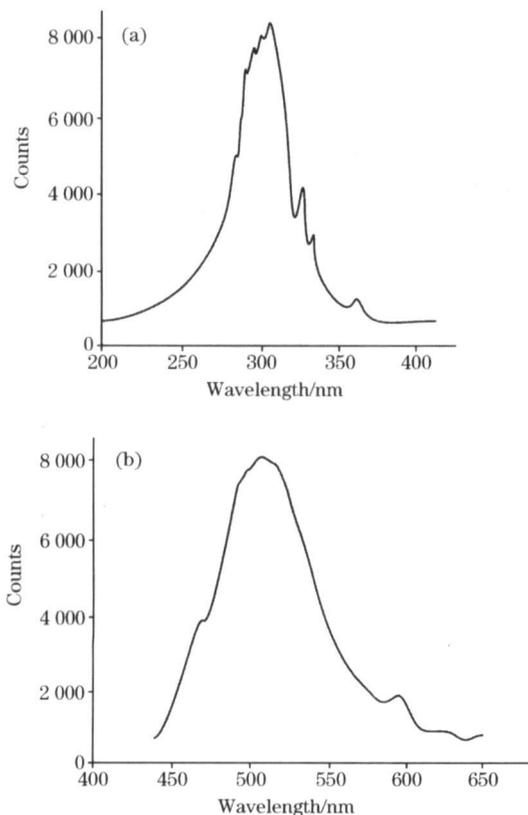


Fig 8 Excitation spectrum (a) and fluorescence spectrum (b) of flufenoxuron

从实验结果可知, 卡死克和盖虫散的激发光谱均位于紫外区, 卡死克的波谱范围为 220~ 380 nm, 最大峰位于波长

300 nm 处; 盖虫散的波谱范围较卡死克稍宽, 位于 250~ 440 nm 之间, 最大峰波长为 360 nm。

卡死克和盖虫散的荧光光谱都位于可见光区域, 都是单峰, 卡死克的荧光强度在 525 nm 最大; 盖虫散的荧光强度在 430 nm 最大。

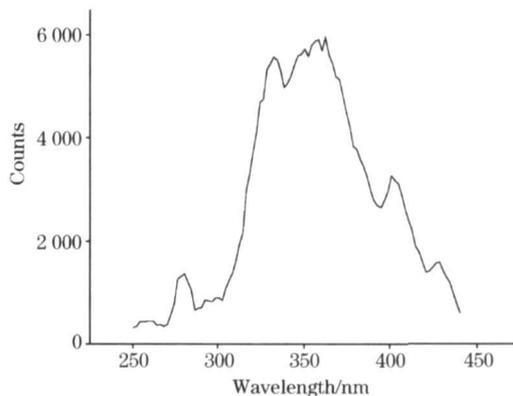


Fig 9 Excitation spectrum of hexaflumuron

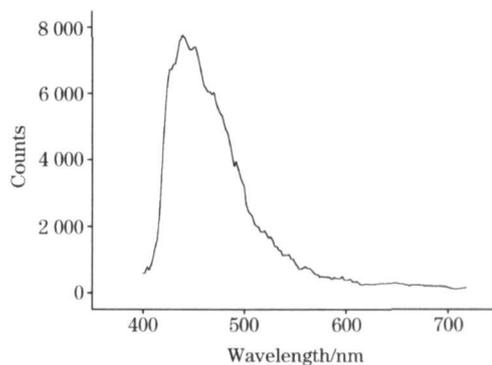


Fig 10 Fluorescence spectra of hexaflumuron

2.3 杀菌剂农药

常用的有机杀菌剂是苯并咪唑类, 主要有苯菌灵, 多菌灵, 涕必灵和麦穗宁。其分子结构式如图 11 所示。

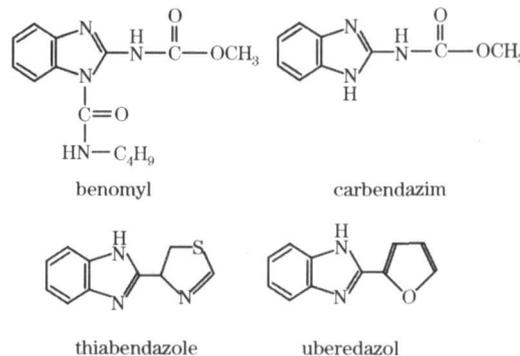


Fig 11 Structural formulas of common germicides

从分子结构式来看, 它们都具有平面刚性结构的苯并咪唑基, 是杂环结构, 具有一定强度的荧光特性^[5, 6]。

利用多菌灵进行荧光实验。取适量多菌灵, 溶于甲醇并转移至 50 mL 容量瓶中, 然后用去离子水进行稀释, 实验温

度为 20 ℃, 实验步骤同氨基甲酸酯农药实验。分别获得了它们的激发光谱和荧光光谱如图 12 和图 13 所示。

从实验结果可知, 多菌灵的激发光谱位于紫外区, 波谱范围为 210~ 400 nm, 最大峰位于波长 330 nm 处, 另有两个

次大峰。以 330 nm 为激发波长获得的多菌灵荧光光谱具有多峰形态, 这是由于该物质为杂环有机物, 其分子结构的复杂性决定了其具有不同的吸收与发射能级。它的荧光光谱最大峰位于 500 nm 波长处, 整个波谱都位于可见光区。

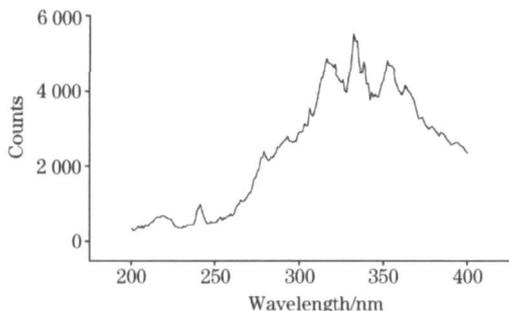


Fig 12 Excitation spectra of carbendazim

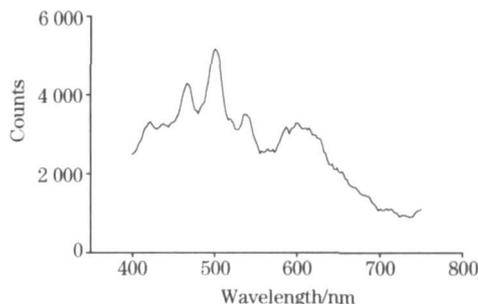


Fig 13 Fluorescence spectra of carbendazim

3 结 论

通过对以上几种常用农药的基本化学结构的分析和实验研究, 揭示它们能发荧光的基本特性主要取决于分子结构中的荧光基团, 即具有平面刚性结构或共轭体系的芳香环、杂

环等基团。利用稳态荧光光谱对甲萘威、咪喃丹、卡死克、盖虫散、多菌灵五种常用农药进行了荧光检测实验, 得到了它们在甲醇溶液中的荧光光谱图。实验证明一些农药在一定的溶剂条件下能够发射荧光, 可以通过荧光分析方法对它们进行直接或间接的分析检测。

参 考 文 献

- [1] HUA Xiaomei, JIANG Xiliu (华小梅, 江希流). Environment Science Protection (环境保护), 2001, (6): 35.
- [2] National Pesticide Survey: Update and Summary of Phase II Results. Office of Water & Office of Pesticides and Toxic Substances, United States. US EPA, 1999: 35.
- [3] XIA Jirao (夏锦尧). Practical Fluorescence Spectroscopic Analysis (实用荧光分析法). Beijing: Chinese People's Public Security University Press (北京: 中国人民公安大学出版社), 1999. 46.
- [4] SU Yu, LIAO Xianwei, LI Shirui, et al (苏宇, 廖显威, 李树伟, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析), 2003, 23(1): 137.
- [5] TANG Churichi, LI Yurichang, CHEN Bin, et al (唐除痴, 李煜昶, 陈彬, 等). Pesticide Chemistry (农药化学). Tianjin: Nankai University Press (天津: 南开大学出版社), 2000. 140.
- [6] Digambar Patra, Mishra A. K. Trends in Analytical Chemistry, 2002, 21(12): 787.
- [7] WANG Zhongdong, WANG Yurtian (王忠东, 王玉田). Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析), 2005, 25(10): 1645.

Study on the Detection of Organic Pesticides by Fluorescence Spectra

WANG Zhongdong¹, LI Dongming¹, WANG Yurtian²

1. Daqing Petroleum Institute, Daqing 163318, China

2. Institute of Electrical Engineering, Yanshan University, Qinhuangdao 066004, China

Abstract In the present paper the basic theory that organic molecules can emit fluorescence as they are excited by ultraviolet rays is described, the molecular structures of a few common pesticides, such as carbamate, benzoylurea and fungicide, are analyzed, and the mechanism of fluorescence generation is also ascertained. Consequently, the theoretic basis for further detection of pesticides by means of fluorescence methods is provided. Moreover a steady state fluorescence spectrograph was applied to conduct fluorescence spectrum experiments with standard solutions of these pesticides, the fluorescence spectra were obtained, and their fluorescence characteristics were also analyzed. The results indicate that carbamate, benzoylurea and fungicide pesticides may emit strong fluorescence when excited by UV rays under the condition of a certain solvent, their fluorescence spectra are distinct, and the resolution is fine. As a result, it is feasible to carry out qualitative and the quantitative analysis of the concerned pesticides by fluorescence spectral analysis.

Keywords Organic pesticides; Molecular structures; Fluorescence spectrum; Pesticide detecting

(Received Aug. 16, 2006; accepted Nov. 18, 2006)