

Spectroscopic Studies on the Aqueous Solution of Commonly Used Insecticide Phoxim and Avermectin Chlorpyrifos

Fangyuan Li¹, Xinyue Zhao¹, Kun Wang¹, Lexin Wang^{2*}

¹Information and Computing Science Class 2016, Heilongjiang Bayi Agricultural University, Daqing Heilongjiang

²College of Science, Heilongjiang Bayi Agricultural University, Daqing Heilongjiang

Email: 1311916692@qq.com, *wanglexin@126.com

Received: June 6th, 2019; accepted: June 21st, 2019; published: June 28th, 2019

Abstract

Fluorescence spectra and fluorescence spectra of three-dimensional technology is utilized to study the insecticide (phoxim, avermectin chlorpyrifos) spectral characteristics of an aqueous solution of the absorption spectra. The result shows that the phoxim characteristic absorption peak is at 275 nm and the avermectin chlorpyrifos characteristic absorption peak is at 335 nm under the same experimental conditions. Fluorescence spectroscopy and phoxim, avermectin chlorpyrifos aqueous solution of three-dimensional fluorescence spectrum have significant differences. There are two fluorescent areas of phoxim in $\lambda_{ex}\backslash\lambda_{em} = 245\text{ nm} - 285\text{ nm}\backslash270\text{ nm} - 310\text{ nm}$, the excitation wavelength is 265 nm and the peak position is 292 nm. In $\lambda_{ex}\backslash\lambda_{em} = 245\text{ nm} - 300\text{ nm}\backslash310\text{ nm} - 380\text{ nm}$ and the best excitation wavelength is at 275 nm, there are two fluorescence peaks, the peak positions are 322 nm and 334 nm; Fluorescent area distribution of avermectin chlorpyrifos is mainly in $\lambda_{ex}\backslash\lambda_{em} = 310\text{ nm} - 370\text{ nm}\backslash360\text{ nm} - 510\text{ nm}$. Both of two peaks positions are at 422 nm and 424 nm, respectively, the corresponding excitation wavelength is 335 nm and 355 nm. This study analyzed the qualitative detection of insecticide to provide a reference for the experiment.

Keywords

Phoxim, Avermectin Chlorpyrifos, Absorption Spectrum, Fluorescence Spectra, Three-Dimensional Fluorescence Spectra

常用杀虫剂辛硫磷、阿维毒死稗的光谱特征研究

李方圆¹, 赵新月¹, 王 昆¹, 王乐新^{2*}

¹黑龙江八一农垦大学理学院信息与计算科学2016级, 黑龙江 大庆

²黑龙江八一农垦大学理学院, 黑龙江 大庆

*通讯作者。

Email: 1311916692@qq.com, wanglexin@126.com

收稿日期: 2019年6月6日; 录用日期: 2019年6月21日; 发布日期: 2019年6月28日

摘要

利用紫外-可见吸收光谱、荧光光谱和三维荧光光谱等技术研究了杀虫剂(辛硫磷、阿维·毒死蜱)水溶液的光谱特性。结果表明,在相同的实验条件下,辛硫磷在275 nm处有特征吸收峰,阿维·毒死蜱在335 nm处有特征吸收峰;辛硫磷和阿维·毒死蜱水溶液的荧光光谱、三维荧光光谱具有显著差异,辛硫磷有两个荧光区域,在 $\lambda_{ex}\backslash\lambda_{em} = 245\text{ nm}\sim 285\text{ nm}\backslash 270\text{ nm}\sim 310\text{ nm}$ 处,激发波长为265 nm,峰值位置为292 nm;在 $\lambda_{ex}\backslash\lambda_{em} = 245\text{ nm}\sim 300\text{ nm}\backslash 310\text{ nm}\sim 380\text{ nm}$ 处,最佳激发波长为275 nm,有两处荧光峰,峰值位置分别为322 nm和334 nm;阿维·毒死蜱的主要荧光区域在 $\lambda_{ex}\backslash\lambda_{em} = 310\text{ nm}\sim 370\text{ nm}\backslash 360\text{ nm}\sim 510\text{ nm}$ 处,共有两处峰,峰值位置分别在422 nm和424 nm处,所对应的激发波长为335 nm和355 nm。本研究为农药杀虫剂残留的定性检测分析提供了实验参考。

关键词

辛硫磷, 阿维·毒死蜱, 吸收光谱, 荧光光谱, 三维荧光光谱

Copyright © 2019 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

随着农业机械耕作水平的提高,使用化学药剂除虫,能节约除虫用工和减轻劳动强度,提高农业劳动生产,降低农产品生产成本。但是,几乎所有杀虫剂都会严重地改变生态系统,大部分对人体有害。农药的使用有效地防止了农作物受病、虫、草害带来的危害,同时,为了解决农药残留问题,已经展开了对农药分析的科学研究,利用分析手段检测农作物以及动植物体内的农药残留,对农业生产合理使用农药和减少农药对环境、水污染和保证人类健康具有重要的意义[1] [2] [3] [4]。

国内有许多学者在杀虫剂残留方面进行了相关的研究,孙金旭[5]等运用 HPLC 法测定菜花中的辛硫磷残留,研究表明测定农药残留辛硫磷含量重复性试验最大标准偏差为 0.79%,峰面积与辛硫磷标品线性关系良好,此方法用于菜花中辛硫磷含量准确、可行;贺敏[6]等采用高效液相色谱方法研究玉米中辛硫磷残留,结果表明该分析方法快速、准确、灵敏,重现性好,适合玉米中辛硫磷残留量的检测;陈雪林[7]等采用浸叶法测定了阿维菌素、毒死蜱、吡虫啉和吡蚜酮等药剂对西花蓟马 2 龄若虫的毒力,并通过共毒因子法和共毒系数法分别确定了最佳药剂配伍和最佳复配比例。但有关杀虫剂水溶液的荧光光谱研究报道相对较少。本文对常用杀虫剂(辛硫磷、阿维·毒死蜱)的光谱特性进行深入研究,为杀虫剂残留的定性检测分析提供实验依据。

2. 实验部分

2.1. 实验选用农药简介

辛硫磷,为黄色液体(原药为红棕色油),化学名: O- α -氰基亚苯基氨基-O,O-二乙基硫代磷酸酯;分

子式: $C_{12}H_{15}N_2O_3PS$; 分子量: 298.30; 结构式如图 1 所示。是一种广谱性杀虫剂, 具有胃毒和触杀作用, 杀鳞翅目幼虫效果最佳。

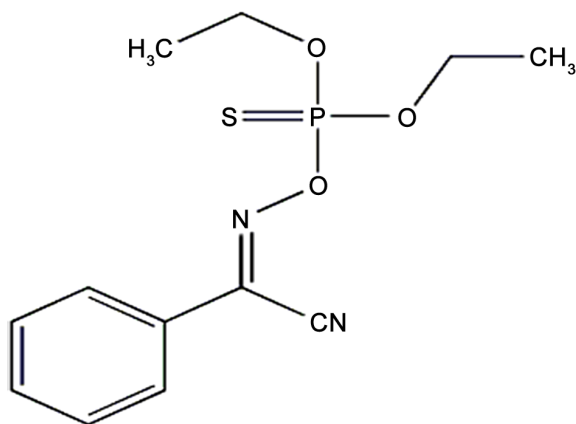


Figure 1. Phoxim structure

图 1. 辛硫磷结构式

阿维·毒死蜱是阿维菌素和毒死蜱复配而成的杀虫剂, 所以他具有两种药物杀虫的综合性质或者具有更强的作用。比如超强的渗透力、持效期很长、杀卵活性高、在地面的扩散功能很强等特点, 它的杀虫机理很独特, 是通过阻碍害虫运动神经信息传递而使身体麻痹最后导致死亡。

阿维菌素, 白色或浅黄色晶体粉末, 分子式: $C_{48}H_{72}O_{14}(B1a) \cdot C_{47}H_{70}O_{14}(B1b)$; 分子量: B1a:873.09, B1b:859.06; 结构式如图 2 所示。熔点: $150\sim 155^{\circ}C$, 蒸气压: $2 \times 10^{-7} Pa(25^{\circ}C)$, 溶解度($\mu g/L, 21^{\circ}C$): 水 7.8, 可溶于多数有机溶剂; 是一种杀虫剂和杀螨剂, 具有触杀和胃毒作用, 但不能杀卵。氨基丁酸对节肢动物的神经传导具有抑制作用, 阿维菌素的作用机制是干扰神经生理活动, 使受刺激并释放 γ -氨基丁酸, 而导致害虫死亡。

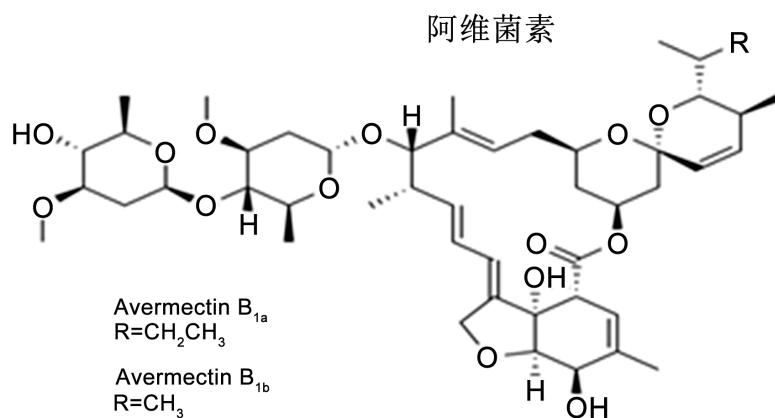


Figure 2. Avermectin structure

图 2. 阿维菌素结构式

毒死蜱, 白色晶体, 有略微的硫醇味, 分子式: $C_9H_{11}Cl_3NO_3PS$; 分子量: 350.59; 通用名: 氯吡硫磷; 结构式如图 3 所示。溶解度: 可溶多数有机溶剂, 微溶于水, 在酸性介质中稳定, 在碱性介质中容易分解; 可防治玉米、苹果、梨、水稻、花生、大豆、小麦及茶树等多种作物上的害虫和螨类。是广谱杀螨、杀虫剂, 同时对蜜蜂、鱼、虾都有毒性, 对眼睛也有轻微的刺激作用。

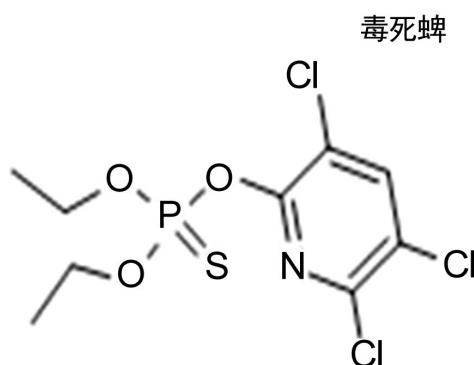


Figure 3. Chlorpyrifos structure
图 3. 毒死蜱结构式

2.2. 实验

2.2.1. 实验样品与仪器

实验样品购自山东众邦农药有限公司生产的辛硫磷乳油剂(40%),江苏东宝农药化工有限公司生产的阿维·毒死蜱乳油(15%),蒸馏水是实验室自制。实验仪器:吸收光谱用紫外-可见分光光度计(澳大利亚生产的 UV-VIS DB-20R)测定,扫描速度:采样间隔:0.5 nm,400 nm/min,缝宽:1 nm;荧光光谱用日本岛津公司的 RF-5301PC 荧光光度计采集。

2.2.2. 实验方法

- 1) 用天平称量一定量的杀虫剂(辛硫磷、阿维·毒死蜱),用蒸馏水把辛硫磷配制成质量浓度为 0.08% 的水溶液、阿维·毒死蜱配成 0.09 mg/ml 的水溶液,密封放置一段时间以备用。
- 2) 用比色皿取一定量的辛硫磷和阿维·毒死蜱水溶液,紫外-可见分光光度计测定在 200 nm~350 nm 波长范围内的吸收光谱。
- 3) 用比色皿取一定量的辛硫磷和阿维·毒死蜱水溶液,利用荧光光度计检测在不同激发波长下的荧光光谱。
- 4) 把不同波长激发的辛硫磷和阿维·毒死蜱的荧光光谱数据,利用 Matlab 软件绘出辛硫磷和阿维·毒死蜱的三维荧光光谱。

3. 结果与讨论

3.1. 辛硫磷和阿维·毒死蜱的吸收光谱

利用紫外-可见分光光度计测量辛硫磷和阿维·毒死蜱水溶液的吸收光谱,结果如图 4 所示,由图 4 发现,在 200 nm~350 nm 波长范围内,辛硫磷在 219 nm 和 281 nm 处有特征吸收峰;阿维·毒死蜱在 294 nm 处有特征吸收峰。由于辛硫磷含有-OH, -X, -NH₂, -S 等杂原子团,发生 $n-s^*$ 电子跃迁,在紫外区 200 nm 波长左右有吸收峰;阿维·毒死蜱的结构式中存在杂原子的不饱和基团,如-C=O, -C 等,发生 $n-P^*$ 的价电子跃迁,在 250 nm~350 nm 波长之间具有吸收峰。辛硫磷和阿维·毒死蜱的分子结构式中含有共轭双键和苯环结构,所以有三个带吸收,属于 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁类型。

紫外吸收光谱是由物质分子里的生色团和助色团对光的吸收而产生的,能产生吸收光谱的化合物一般都具有大的共轭体系或发色官能团。由于辛硫磷和阿维·毒死蜱的分子结构不同,它们吸光后的分子跃迁能级的能量间隔不同,杀虫剂就会选择性吸收不同波长的能量,所以它们的特征吸收波长不同。

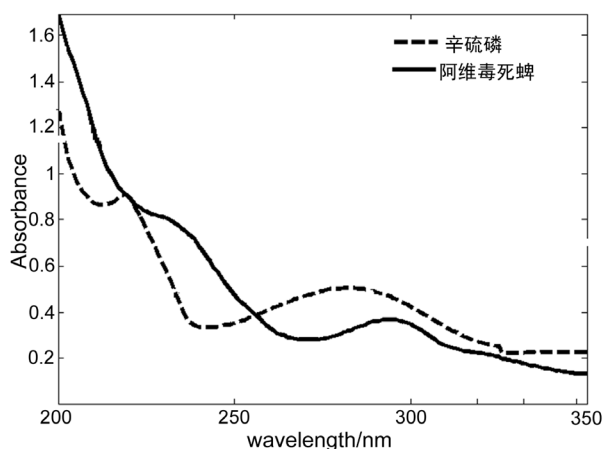


Figure 4. Absorption spectra of insecticide
图 4. 农药的吸收光谱

3.2. 辛硫磷和阿维·毒死蜱的荧光光谱

3.2.1. 不同激发波长下辛硫磷和阿维·毒死蜱的荧光光谱研究

在 260 nm~300 nm 波长的激发下,用岛津荧光光度计(激发和发射缝宽 5 nm)检测辛硫磷的荧光光谱,测量结果如图 5 所示;用 310 nm~350 nm 和 500~530 nm 波长的光激发阿维·毒死蜱,用岛津荧光光度计(激发和发射缝宽 5 nm)测量其荧光光谱,测量结果如图 7 所示。

图 5 是在 260 nm~300 nm 波长光激发辛硫磷的荧光光谱。从图 5 中可以看出,辛硫磷在 310 nm~382 nm 范围内有荧光。当激发波长在 260 nm~275 nm 时,荧光强度随着激发波长的增加而上升,并且在 265 nm 和 270 nm 处的激发荧光的荧光强度几乎重合。当激发波长在 280 nm~300 nm 时,荧光强度又随着激发波长的增加而下降,并在 275 nm 波长激发时有最大荧光强度,其峰值波长位于 334 nm 处。在 318 nm~326 nm 之间存在一个峰肩,随着激发波长的增加,肩峰逐渐消失。

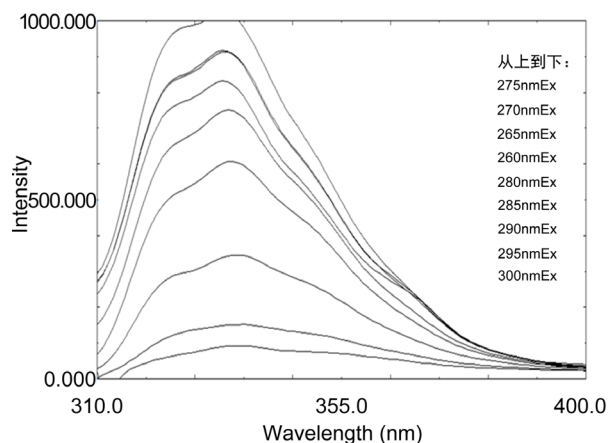


Figure 5. Fluorescence spectra of wavelength exciation phoxim in 260 nm~300 nm
图 5. 260 nm~300 nm 波长光激发辛硫磷的荧光光谱

图 6 是辛硫磷在激发波长 275 nm 所对应的最大荧光峰值 334 nm 处的激发光谱。从激发光谱可以看出:在 240 nm~750 nm 范围内有三处波段可以激发出荧光峰值为 334 nm 的荧光光谱,分别为 240 nm~310 nm、420 nm~470 nm 和 500 nm~620 nm。激发波长在 240 nm~310 nm 处荧光强度要比其他两处的荧光强

度大, 并且荧光峰形较好, 所以选择 240 nm~310 nm 之间的波长来激发辛硫磷的荧光光谱。同时 334 nm 处的激发光谱的最大峰值在 275 nm 处, 验证了激发波长为 275 nm 时, 有最大荧光特征峰。

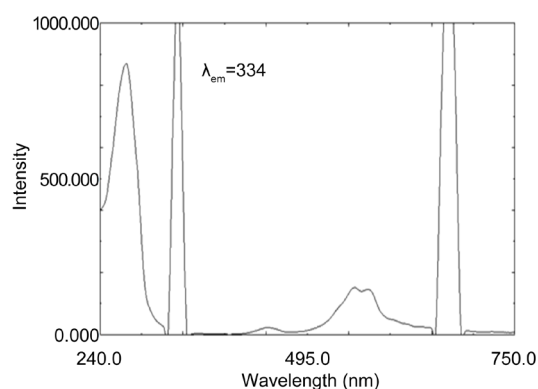


Figure 6. Excitation spectrum of wavelength at 334 nm
图 6. 334 nm 波长处的激发光谱

图 7 可以看出, 阿维·毒死蜱一共有四个区域存在荧光, 分别在 272 nm~310 nm、314 nm~326 nm、329 nm~346 nm、370 nm~500 nm 之间。在 310 nm~350 nm 激发波长下阿维·毒死蜱的荧光光谱, 在 310 nm~335 nm 范围内的波长激发时, 对应的荧光强度呈上升趋势; 在 340 nm~350 nm 范围内的波长激发时, 对应的荧光强度呈下降趋势; 在 335 nm 处激发的荧光, 荧光强度最大, 峰值位置为 422 nm。

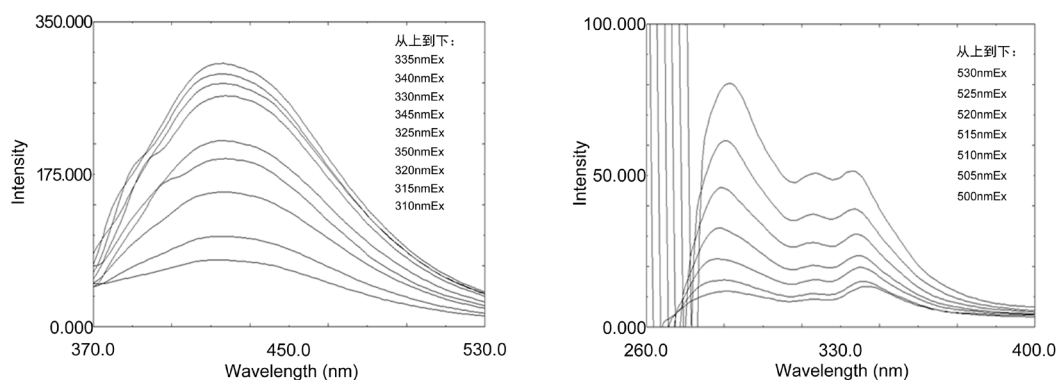


Figure 7. Fluorescence spectra of wavelength excitation avermectin chlorpyrifos in 310 nm - 350 nm and 500 nm - 530 nm
图 7. 310 nm~500 nm 和 500 nm~530 nm 波长光激发阿维·毒死蜱的荧光光谱

在 500 nm~530 nm 激发波长下阿维·毒死蜱的荧光光谱, 随着激发波长增加所对应的荧光强度也增加, 并且都存在三处荧光峰, 最明显的荧光峰值位置在 272 nm~310 nm 之间, 其他两处的荧光峰值分别在 314 nm~326 nm 和 329 nm~346 nm 处; 在 314 nm~326 nm 之间的峰随着激发波长的增加, 荧光峰越来越明显。

图 8 是阿维·毒死蜱在激发波长 335 nm 所对应的最大荧光峰值 422 nm 处的激发光谱。从激发光谱图得出: 在 220 nm~900 nm 范围内有三处波段可以激发出荧光峰值为 422 nm 的荧光光谱, 分别为 220 nm~310 nm、315 nm~380 nm 和 500 nm~770 nm。激发波长在 315 nm~380 nm 处荧光强度要比其他两处的荧光强度大, 并且荧光峰形较好, 所以选择 315 nm~380 nm 之间的波长来激发阿维·毒死蜱的荧光光谱。此外本实验在激发波长 500 nm~770 nm 处选择了几个波长来激发阿维·毒死蜱的荧光光谱, 结果发现此波段的激发波长可以激发出三处荧光峰。此结果检验了阿维·毒死蜱的荧光光谱的准确性。

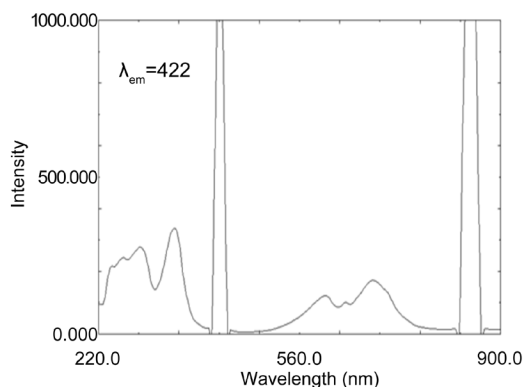


Figure 8. Excitation spectrum of wavelength at 442 nm
图 8. 422 nm 波长处的激发光谱

通过研究,发现不同农药的荧光光谱是不同的,不同波长的光激发同一种农药所产生的荧光光谱也是不同的,其荧光峰强度随激发光波长的变化而变化。并且杀虫剂在近紫外区都有很强的荧光,而且最大荧光峰所对应的激发波长各不相同。辛硫磷的最佳激发波长为 275 nm,最大荧光峰峰值为 334 nm,阿维·毒死蜱的最佳激发波长为 335 nm,最大荧光峰峰值为 422 nm,并且它们都在最大荧光峰处出现转折。同时还给出了农药在最大荧光峰峰值处的激发荧光,验证了农药的荧光光谱特征。表明不同种农药分子结构不同,在相同的激发条件下产生的荧光特性不同,为荧光光谱分析检测农药提供了实验依据。

3.2.2. 辛硫磷和阿维·毒死蜱的三维荧光光谱研究

三维荧光光谱能够完整的描述物质的荧光特征,是荧光强度与激发波长和发射波长变化的关系。有效解决了荧光发射(或激发)光谱不能完整的描述物质荧光特征的问题。在医学、生物科学及食品农药残留等领域应用比较广泛[8]。

根据 2.2.2 试验方法测得辛硫磷、阿维·毒死蜱的三维荧光光谱,实验结果如图 9、图 10 所示。根据图 9、图 10 中左侧曲面可以得到辛硫磷和阿维·毒死蜱的最大荧光强度所对应的激发波长和发射波长的位置,荧光强度越大颜色就越深,也能观察到荧光强度与激发波长和发射波长变化的关系。图 9、图 10 中右侧的三维投影图与左侧等高线图(又称指纹图)是相对应的,Peak1 两侧逐渐升高的山脊形状的峰是瑞利散射峰,左右的驼峰形状的宽峰是荧光峰,最大荧光峰值对应指纹图中红色较深的位置。Peak2 激发波长的瑞利散射峰。从辛硫磷和阿维·毒死蜱的三维图中,发现不同的杀虫剂荧光特性明显不同,具有显著的差异性。

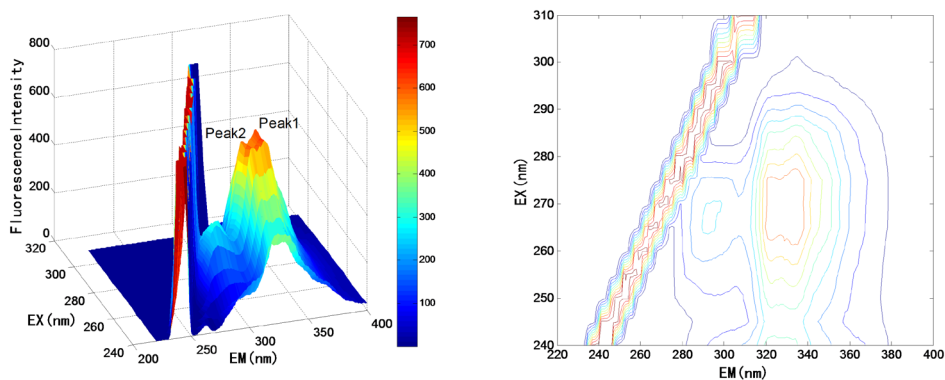


Figure 9. Three dimensional fluorescence spectra of phoxim
图 9. 辛硫磷的三维荧光光谱

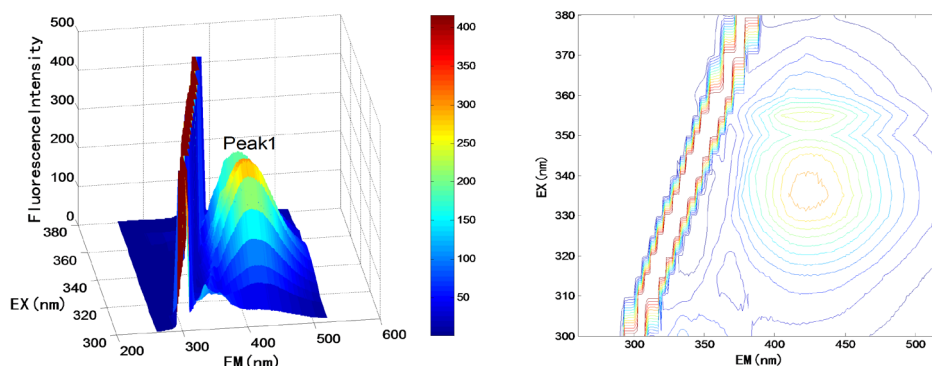


Figure 10. Three dimensional fluorescence spectra of avermectin chlorpyrifos

图 10. 阿维·毒死蜱的三维荧光光谱

辛硫磷有两个荧光区域, 在 $\lambda_{ex}\backslash\lambda_{em} = 245\text{ nm}\sim 285\text{ nm}\backslash 270\text{ nm}\sim 310\text{ nm}$ 处, 激发波长为 265 nm, 峰值位置为 292 nm; 在 $\lambda_{ex}\backslash\lambda_{em} = 245\text{ nm}\sim 300\text{ nm}\backslash 310\text{ nm}\sim 380\text{ nm}$ 处, 最佳激发波长为 275 nm, 有两处荧光峰, 峰值位置分别为 322 nm 和 334 nm, 最大荧光强度为 616.4; 阿维·毒死蜱的主要荧光区域在 $\lambda_{ex}\backslash\lambda_{em} = 310\text{ nm}\sim 370\text{ nm}\backslash 360\text{ nm}\sim 510\text{ nm}$ 处, 有两处峰, 激发波长分别为 335 nm 和 355 nm, 所对应的峰值位置为 422 nm 和 424 nm, 最大荧光强度为 304.4。

由杀虫剂三维荧光光谱的等高线图, 可以直观地发现荧光峰值位置和高度以及荧光光谱的特性。三维荧光光谱立体图, 把发射光谱、激发光谱、同步荧光光谱和对应荧光强度值放在一起, 可全面的了解荧光光谱的详细信息。

4. 结论

利用紫外-可见吸收光谱、荧光光谱和三维荧光光谱等技术研究了辛硫磷和阿维·毒死蜱水溶液的光谱特性, 实验为农药杀虫剂残留的定性检测分析提供了实验参考。分析及实验结果如下:

1) 阿维·毒死蜱、辛硫磷的化学结构不同, 含有共轭双键和苯环, 在紫外-可见区域内均有吸收, 特征吸收峰各不相同; 辛硫磷的吸收峰分别在 219 nm 和 281 nm 处, 阿维·毒死蜱的吸收峰在 294 nm 处。

2) 辛硫磷有两个荧光区域, 在 $\lambda_{ex}\backslash\lambda_{em} = 245\text{ nm}\sim 285\text{ nm}\backslash 270\text{ nm}\sim 310\text{ nm}$ 处, 激发波长为 265 nm, 峰值位置为 292 nm; 在 $\lambda_{ex}\backslash\lambda_{em} = 245\text{ nm}\sim 300\text{ nm}\backslash 310\text{ nm}\sim 380\text{ nm}$ 处, 最佳激发波长为 275 nm, 有两处荧光峰, 峰值位置分别为 322 nm 和 334 nm, 最大荧光强度为 616.4; 阿维·毒死蜱的主要荧光区域在 $\lambda_{ex}\backslash\lambda_{em} = 310\text{ nm}\sim 370\text{ nm}\backslash 360\text{ nm}\sim 510\text{ nm}$ 处, 有两处峰, 激发波长分别为 335 nm 和 355 nm, 所对应的峰值位置为 422 nm 和 424 nm, 最大荧光强度为 304.4。

3) 从辛硫磷和阿维·毒死蜱的三维光谱图中, 发现不同的杀虫剂荧光特性明显不同, 具有显著的差异性。

致 谢

感谢大学生创新创业项目(项目编号: 201810223082)。

参考文献

- [1] 卜元卿, 孔源, 智勇, 等. 化学农药对环境的污染及其防控对策建议[J]. 中国农业科技导报, 2014, 16(2): 19-25.
- [2] 黄宝美. 毛细管电泳法测定青菜中敌百虫的残留量[J]. 分析试验室, 2004, 23(3): 1-3.
- [3] 颜志刚, 郑松, 谢强军, 等. 有机磷农药甲基对硫磷的太赫兹(THz)光谱研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2009, 29(10): 2622-2625.

-
- [4] 闫实. 气相色谱串联质谱测定蔬菜中农药多残留快速检测方法研究[J]. 安徽农业科学, 2013, 41(19): 8172-8174.
 - [5] 孙金旭, 朱会霞, 张彩凤, 等. HPLC 法测定菜花中的辛硫磷残留的研究[J]. 食品研究与开发, 2013, 34(13): 100-102.
 - [6] 贺敏, 戴荣彩, 余平中, 等. 玉米中辛硫磷残留的高效液相色谱方法研究[J]. 农药科学与管理, 2007, 28(10): 15-17+29.
 - [7] 陈雪林, 孙蓉, 杜予州, 等. 阿维菌素与三种杀虫剂对西花蓟马的联合毒力[J]. 植物保护, 2011, 37(5): 206-209.
 - [8] 陈超, 陈国庆, 高淑梅, 等. 几种有机磷农药的光谱特性研究[J]. 江南大学理学院, 2012, 32(6): 1592-1595.

知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2164-5507, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: hjas@hanspub.org