

Spectroscopic Studies on the Aqueous Solution of Commonly Used Herbicides

Xiaoting Liu¹, Danping Chen¹, Tianyi Gao¹, Lexin Wang^{2*}

¹College of Information Technology, Heilongjiang Bayi Agricultural University, Daqing Heilongjiang

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

Email: 838820676@qq.com, *wanglexin@126.com

Received: May 2nd, 2017; accepted: May 16th, 2017; published: May 19th, 2017

Abstract

To study the spectral characteristics of herbicide aqueous solution (paraquat, pyrazosulfuron ethyl), absorption spectra, fluorescence spectra and fluorescence spectra of three-dimensional technology are utilized. The result shows that the characteristic absorption peak of paraquat is at 257 nm and the characteristic absorption peak of pyrazosulfuron ethyl is at 228 nm under the same experimental conditions. Fluorescence spectroscopy and three-dimensional fluorescence spectrum of pyrazosulfuron ethyl is significantly different from those of paraquat aqueous solution. Fluorescent areal distribution of paraquat is mainly in $\lambda_{ex}\backslash\lambda_{em} = 290 - 350 \text{ nm}\backslash350 - 550 \text{ nm}$ and the best excitation wavelength is at 310 nm, the peak position is at 431 nm, the maximum intensity of fluorescence is 130.5. There are two peaks of pyrazosulfuron ethyl regional distribution of fluorescence are in $\lambda_{ex}\backslash\lambda_{em} = 220 - 245 \text{ nm}\backslash320 - 380 \text{ nm}$ and $\lambda_{ex}\backslash\lambda_{em} = 250 - 330 \text{ nm}\backslash310 - 400 \text{ nm}$ fluorescence. Location of the both two peaks is at 340 nm and excitation wavelength of 285 nm and 225 nm respectively is at the maximum fluorescence intensity of 793.6. This study analyzed the qualitative detection of herbicides to provide a reference for the experiment.

Keywords

Paraquat, Pyrazosulfuron-Ethyl, Absorption Spectrum, Fluorescence Spectra, Three-Dimensional Fluorescence Spectra

常用除草剂水溶液的光谱研究

柳晓婷¹, 陈丹萍¹, 高天祎¹, 王乐新^{2*}

¹黑龙江八一农垦大学信息技术学院, 黑龙江 大庆

²黑龙江八一农垦大学理学院, 黑龙江 大庆

Email: 838820676@qq.com, *wanglexin@126.com

*通讯作者。

收稿日期: 2017年5月2日; 录用日期: 2017年5月16日; 发布日期: 2017年5月19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除草剂(百草枯、吡嘧磺隆)水溶液的光谱特性。结果表明,在相同的实验条件下,百草枯在257 nm处有特征吸收峰,吡嘧磺隆在228 nm处有特征吸收峰;百草枯和吡嘧磺隆水溶液的荧光光谱、三维荧光光谱具有显著的差异,百草枯的主要荧光区域分布在 $\lambda_{ex}\backslash\lambda_{em} = 290\sim 350\text{ nm}\backslash 350\sim 550\text{ nm}$ 处,最佳激发波长为310 nm,峰值位置为431 nm,最大荧光强度为130.5;吡嘧磺隆荧光区域分布在 $\lambda_{ex}\backslash\lambda_{em} = 220\sim 245\text{ nm}\backslash 320\sim 380\text{ nm}$ 和 $\lambda_{ex}\backslash\lambda_{em} = 250\sim 330\text{ nm}\backslash 310\sim 400\text{ nm}$ 处有荧光,共有两处峰,峰值位置都为340 nm,激发波长分别在225 nm和285 nm处,最大荧光强度为793.6。本研究为除草剂残留的定性检测分析提供了实验参考。

关键词

百草枯, 吡嘧磺隆, 吸收光谱, 荧光光谱, 三维荧光光谱

Copyright © 2017 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

随着中国经济的快速发展,农药的出现逐渐解决了人们所担心的问题。农药的投放使用有效的防止了农作物受病、虫、草害带来的危害,在提高农产品生产和质量方面的同时,也成为重要的补救措施。农药残留对人类健康的影响引起了高度关注,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,这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。

随着农业机械耕作水平的提高,使用化学药剂防除杂草,能节约除草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。除草剂又称除莠剂,是指可使杂草彻底地或选择地发生枯死的药剂。有机化学除草剂时期始于1932年选择性除草剂二硝酚的发现。20世纪40年代2,4-滴的出现,大大促进了有机除草剂工业的迅速发展。1971年合成的草甘磷,具有杀草谱广、对环境无污染的特点,是有机磷除草剂的重大突破。程慕如[1]等研究了氯磺隆(Chlorsulfuron)、氯嘧磺隆(Chlorimuronethyl)、吡嘧磺隆(Pyraosulfuron-ethyl)3种磺酰脲类除草剂水溶液的水溶性光分解作用和水解作用,它们的主要降解方式是水解、微生物降解及水溶性光分解作用,在田间土壤含水量与药剂的降解速度成正比,对了解该类除草剂的降解作用有重要意义。杨曦[2]等研究了除草剂磺酰脲类在环境中的光降解研究——水溶液中的光解动力学,研究了甲黄隆、苯黄隆,氯黄隆、氯嘧黄隆、苄嘧黄隆和胺苯黄隆6种磺酰脲类除草剂在水溶液中的光解动力学。结果表明5种磺酰脲的降解呈一级动力学反应(苯黄隆除外);体系的PH值对降解速率影响不明显,光强的影响较明显; H_2O_2 、丙酮和溶解有机质(DOM)均可促进磺酰脲光解;溶解氧对该类除草剂光解的影响表现为光氧化与光淬灭2种作用的竞争。梁丝柳[3]研究了含磷除草剂的色谱分析研究,用高效液相色谱法测定环境中含磷除草剂(草铵膦和氨甲基膦酸),使用Agilent Eclipse XDB-C18色谱柱,以甲醇和水组成的流动相,采用紫外-可见和荧光两种检测器进行检测。结果表明,该方法可

以快速实现草铵膦和氨甲基膦酸的基线分离。将该方法用于土壤和水样中的草铵膦和氨甲基膦酸的检测,加入回收率在 92.1%~99.7%之间,相对标准偏差在 1.33%~6.76%之间。该方法适用于环境和食品中含磷除草剂的快速、高效分离和定量测定。俞志刚[4]等利用了 SPE/RRLC-MS 法监测哈尔滨饮用水中三嗪类除草剂多残留量,研究结果显示:11种待测物在 0.1~4.0mg/L 浓度范围内峰面积与浓度具有良好的线性关系,相关系数(r)在 0.9992~0.9996 之间;方法的仪器检出限为 0.02~0.06 mg/L,理论检出限为 0.04~0.12 $\mu\text{g/L}$;方法的定量限为 0.1~0.3 mg/L,低、中和高 3 个浓度点的加标回收率介于 78.6%~98.2%之间,相对标准偏差(RSD)为 3.6%~13.2%。以上学者研究除草剂与环境中水溶液之间化学反应,但利用荧光光谱对除草剂水溶液的研究相对较少。

本文对常用除草剂(百草枯、吡嘧磺隆)的光谱特性进行深入研究,为除草剂残留的定性检测分析提供了实验依据。

2. 实验部分

2.1. 实验选用农药简介

百草枯,化学名:1-1-二甲基-4-4-联吡啶阳离子盐;分子式: $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{N}_2$;分子量:257.2;结构式如图 1 所示。它具有触杀和内吸作用,有效成分对叶绿体层膜破坏力极强,对杂草和作物均有灭杀作用。当植物绿色组织吸收到一定量时,将会枯萎导致死亡,因此是一种快速非选择性除草剂。

吡嘧磺隆,通用名:草克星;化学名:5-(4,6-二甲氧基嘧啶基)-2-氨基甲酰氨基磺-1-甲基吡啶-4-羧酸(乙酯);分子式: $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_6\text{O}_7\text{S}$;分子量:414.4;结构式如图 2 所示。该品为灰白色晶体,熔点:18 $^{\circ}\text{C}$ ~182 $^{\circ}\text{C}$,蒸气压(25 $^{\circ}\text{C}$):0.0147 mPa,溶解度(mg/L, 20 $^{\circ}\text{C}$):水 4.5,丙酮 3.17×10 ,氯仿 2.34×10 ,乙烷 0.2×10 ,甲醇 0.7×10 ,稳定性:在 50 $^{\circ}\text{C}$ 条件下可稳定半年,对光稳定;是一种磺酰类除草剂,为选择性内吸传导型除草剂,主要通过根系被吸收,在杂草植株体内迅速转移,抑制生长,杂草逐渐死亡。

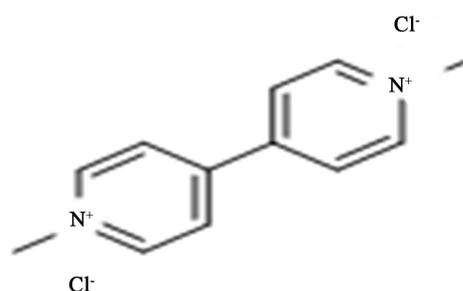


Figure 1. Paraquat structure

图 1. 百草枯结构式

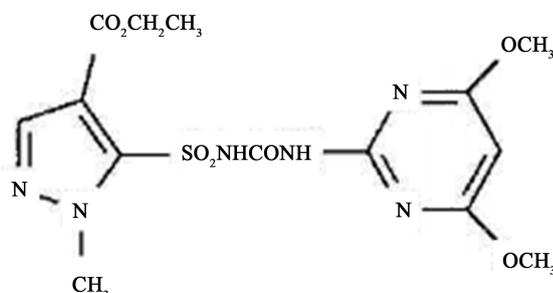


Figure 2. Pyrazosulfuron structure

图 2. 吡嘧磺隆结构式

2.2. 实验

2.2.1. 实验样品与仪器

实验样品：百草枯(湖北沙隆达农药股份有限公司)，吡嘧磺隆可湿性粉剂(江苏金凤凰农化有限公司)，实验室自制蒸馏水。实验所用的仪器为澳大利亚 GBC 科学仪器公司生产的 UV-VIS DB-20R 紫外 - 可见分光光度计，扫描速度：400 nm/min，采样间隔：0.5 nm，狭缝宽：1 nm；除草剂的荧光光谱用 RF-5301PC 荧光光度计(日本岛津公司)采集。

2.2.2. 实验方法

1) 分别取一定量的除草剂，用蒸馏水配置成质量浓度为 0.1 mg/ml 的百草枯水溶液、0.1 mg/ml 的吡嘧磺隆水溶液，密封放置，静止相同的时间以备用。

2) 利用 UV-VIS DB-20R 紫外 - 可见分光光度计，分别测定了在 200 nm~350 nm 不同波长范围内百草枯、吡嘧磺隆水溶液的吸收光谱。

3) 利用 RF-5301PC 荧光光度计检测除草剂(百草枯、吡嘧磺隆)在不同激发波长下的荧光光谱。

4) 利用 RF-5301PC 荧光光度计检测不同激发波长时所对应的除草剂的荧光发射光谱数据，利用 Matlab 软件绘出除草剂的三维荧光光谱。

3. 结果与讨论

3.1. 除草剂的紫外 - 可见吸收光谱

图 3 给出了除草剂百草枯和吡嘧磺隆水溶液的吸收光谱图，由图 3 可见在 200~350 nm 范围内可以观察到百草枯在 257 nm 处有特征吸收峰；吡嘧磺隆在 228 nm 处有特征吸收峰，吡嘧磺隆的峰肩在 275~305 nm 波长范围内。由于除草剂吡嘧磺隆，含有 -OH，-NH₂，-X，-S 等杂原子团，使发生了 n-s* 的价电子跃迁，所以在紫外区 200 nm 处左右有吸收峰。又因为百草枯除草剂的结构式中存在杂原子的不饱和基团，如 -C=O，-C 等，发生了 n-p* 的价电子跃迁，所以在波长 250 nm~350 nm 之间也具有吸收峰。除草剂的分子结构式知，它们含有共轭双键和苯环结构，所以它们共有三个带吸收，且都属于 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁。如百草枯的分子结构存在两个苯环，所以在紫外光区有 B 吸收带。

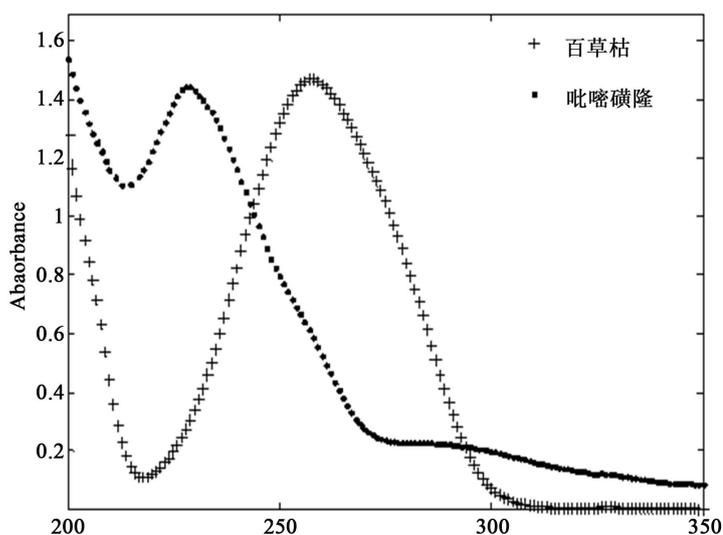


Figure 3. Absorption spectra of herbicides

图 3. 除草剂的吸收光谱

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，并不是整个分子的作用，所以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。由于不同除草剂的分子结构不同，它们吸光后的分子跃迁能级的能量或能量间隔就会不同，就会选择性地吸收不同波长或外来辐射的能量，所以它们都有各自的特征吸收波长。为除草剂残留的定性检测分析提供依据。

3.2. 除草剂的荧光光谱

3.2.1. 不同激发波长下除草剂的荧光光谱研究

用 RF-5301PC 荧光光度计检测百草枯在 290~350 nm 激发波长下的荧光光谱；吡啶磺隆在 255~340 nm 激发波长下的荧光光谱。仪器的激发和发射缝宽设置为 3 nm，每隔 5 nm 选一激发光波长进行测量。

图 4 是在 290~350 nm 激发波长下百草枯的荧光光谱。从图中可以看出，在 364~537 nm 波长范围内，百草枯有明显的荧光区域。当激发波长为 310 nm 时，百草枯有最大荧光峰，其峰值波长位于 431 nm 处。当激发波长在 295~310 nm 时，荧光强度随着激发波长的增加而上升；当激发波长在 315~340 nm 范围内，荧光强度随着激发波长的增加而下降。

图 5 是百草枯在激发波长 310 nm 所对应的最大荧光峰值 431 nm 处的激发光谱。从激发光谱可以看出：在 295~340 nm 和 580~700 nm 范围内的波长都可以激发出荧光峰值为 431 nm 的荧光，激发波长范围在 295~340 nm 处荧光强度要比激发波长范围在 580~700 nm 处的荧光较好且强度大，所以本研究选取 295~340 nm 激发波长范围，并且 431 nm 处的激发光谱的最大峰值在 310 nm 处，所以验证了激发波长为 310 nm 时，有最大荧光特征峰。

图 6 是在 255~315 nm 激发波长下吡啶磺隆的荧光光谱，波长接受范围为 310~420 nm。在 255~280 nm 波长激发下，随着激发波长的增加，荧光强度逐渐上升；在 285~315 nm 波长激发下，随着激发波长的增加，荧光强度逐渐下降；并且用 285 nm 激发时，荧光强度最大，峰值位置为 340 nm；得出随着激发波长的增加荧光峰逐渐右移，从 339 nm 右移到 349 nm 处，共发生 10 nm 的红移。

图 7 是吡啶磺隆在激发波长 285 nm 所对应的最大荧光峰值 340 nm 处的激发光谱。从激发光谱得出：在 228~325 nm 范围内有两处波段可以激发出荧光峰值为 340 nm 的荧光光谱，分别为 220~250 nm 和 255~340 nm。激发波长在 255~340 nm 处荧光强度要比激发光波长在 220~250 nm 处的荧光强度大，所以实验给出了激发波长在 255~340 nm 范围内的吡啶磺隆的荧光光谱。并且得出 340 nm 处的激发光谱的最大荧光峰在 285 nm 处，验证了吡啶磺隆的最大荧光峰所对应的激发波长为 285 nm。

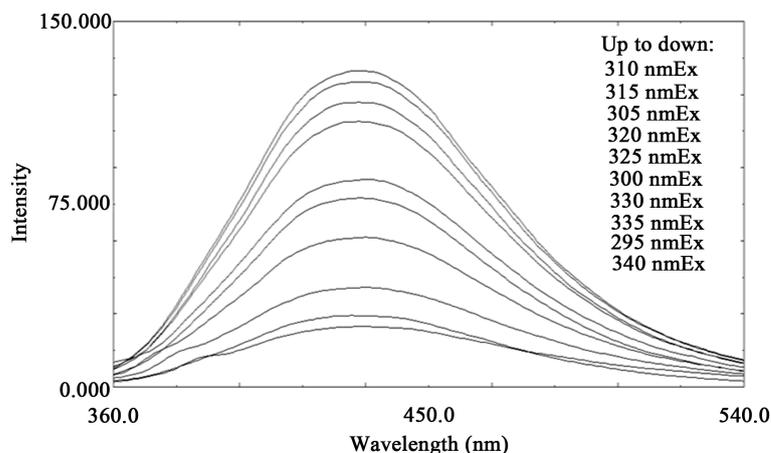


Figure 4. Fluorescence spectra of paraquat at different excitation wavelengths

图 4. 不同激发波长下百草枯的荧光光谱

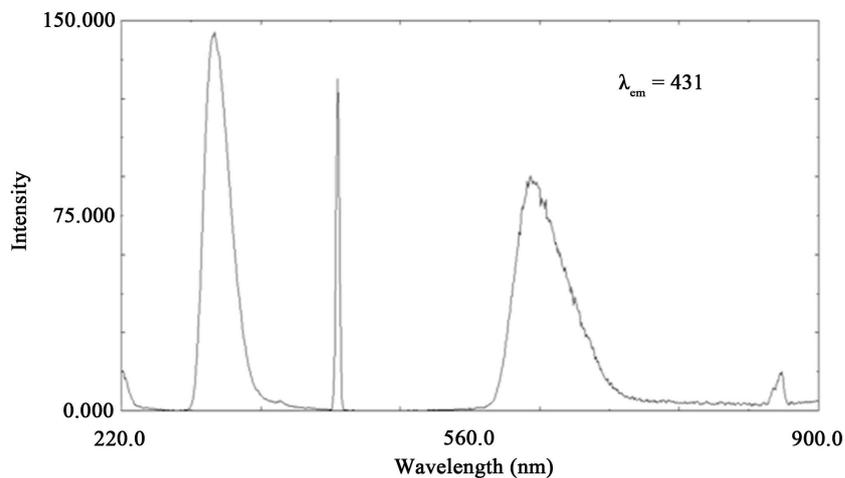


Figure 5. Excitation spectra of paraquat

图 5. 百草枯的激发光谱

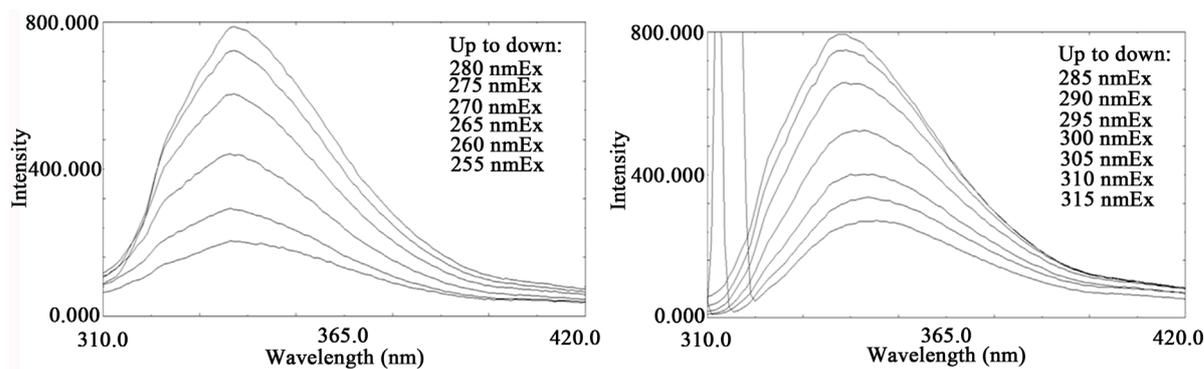


Figure 6. Fluorescence spectra of pyrazosulfuron at different excitation wavelengths

图 6. 不同激发波长下吡啶磺隆的荧光光谱

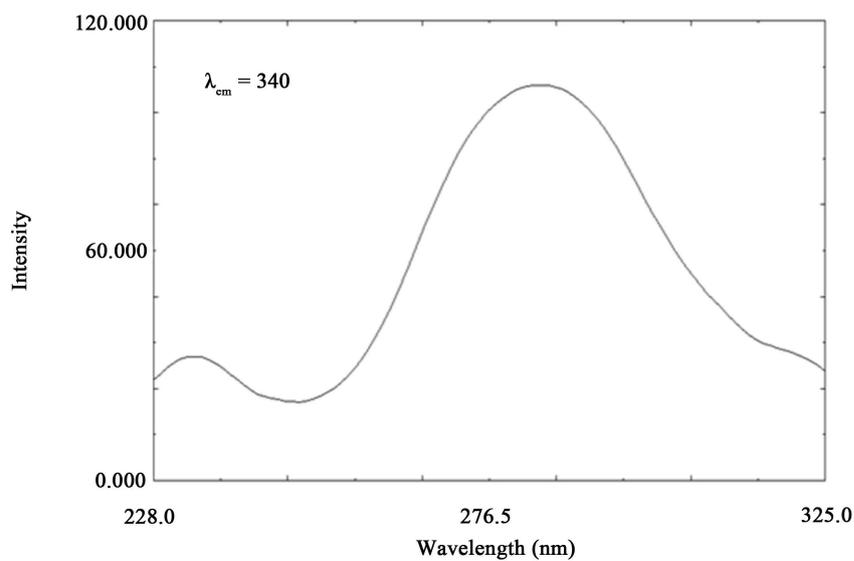


Figure 7. Excitation spectra of pyrazosulfuron

图 7. 吡啶磺隆的激发光谱

通过对除草剂荧光光谱的研究,除草剂(百草枯、吡嘧磺隆)在近紫外区都有很强的荧光,不同波长激发同一种除草剂所产生的荧光光谱是不同的,其荧光峰强度随激发光波长的变化而变化。百草枯的最佳激发波长为 310 nm,在 431 nm 处出现最大荧光峰;吡嘧磺隆的最佳激发波长为 335 nm,在 285 nm 处出现最大荧光峰。不同种类除草剂在相同的激发条件下产生的荧光特性不同,这是由除草剂的分子结构决定的,本实验可为荧光光谱检测除草剂定性分析做参考。

3.2.2. 除草剂的三维荧光光谱研究

三维荧光光谱是荧光强度与激发波长和发射波长变化的关系,它能够完整的描述物质的荧光特征,提高对有效信息的确认和提取。有效解决了传统荧光发射(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。

图 8、图 9 是利用 RF-5301PC 荧光光度计测得的除草剂(百草枯、吡嘧磺隆)的三维荧光光谱。可以提取到除草剂的荧光峰和荧光强度,红色越深代表荧光强度越大,根据图中左侧曲面可以得到除草剂的最大荧光强度所对应的激发波长和发射波长的位置,同时还能观察到荧光强度与激发波长和发射波长变化的关系。图 8、图 9 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 左右的驼峰形状的宽峰是荧光峰,两侧逐渐升高的山脊形状的峰是瑞利散射峰,分别与右侧图中的两条笔直的纹线和类似指纹形状的线相对应。Peak1 处的最大荧光峰值与指纹图中间的位置相对应。从除草剂的三维图中可以看出不同除草剂具有显著的差异性,荧光特性明显不同。

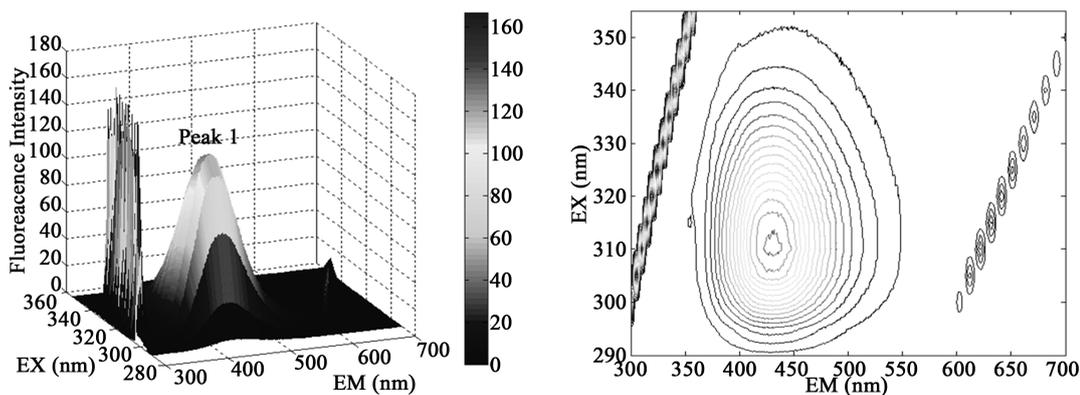


Figure 8. Three dimensional fluorescence spectra of paraquat

图 8. 百草枯的三维荧光光谱

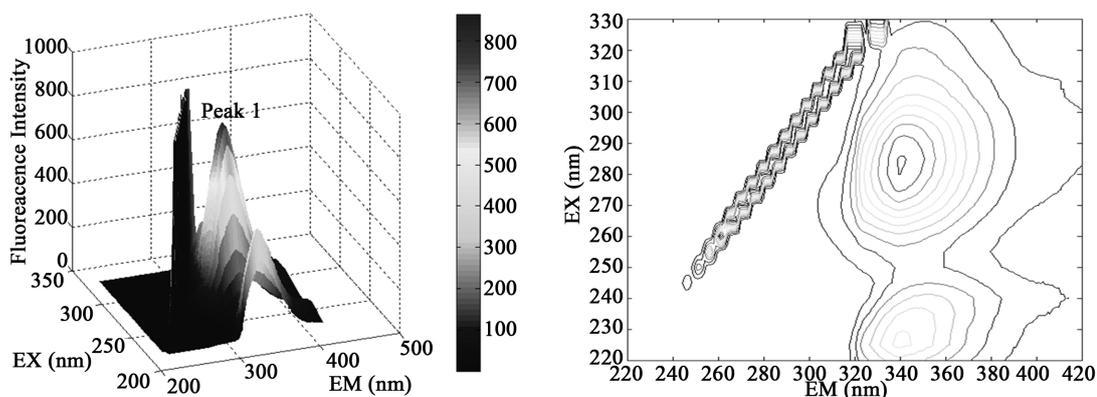


Figure 9. Three dimensional fluorescence spectra of pyrazosulfuron

图 9. 吡嘧磺隆的三维荧光光谱

百草枯的主要荧光区域在 $\lambda_{ex}/\lambda_{em} = 290\sim 350\text{ nm}/350\sim 550\text{ nm}$ 处, 最佳激发波长为 310 nm, 峰值位置为 431 nm, 最大荧光强度为 130.5。吡啶磺隆在 $\lambda_{ex}/\lambda_{em} = 220\sim 245\text{ nm}/320\sim 380\text{ nm}$ 和 $\lambda_{ex}/\lambda_{em} = 250\sim 330\text{ nm}/310\sim 400\text{ nm}$ 处有荧光, 共有两处峰, 峰值位置都为 340 nm, 激发波长分别在 225 nm 和 285 nm 处, 最大荧光强度为 793.6。

由三维荧光光谱测定的除草剂, 所得的右侧等高线图可以比较直观的看出荧光峰值位置和高度以及荧光光谱的某些特性。而左侧三维立体图, 三个坐标轴表示的激发、发射波长和对应荧光强度值, 每两个坐标轴建立的图谱分别为激发光谱、发射光谱和同步荧光光谱, 可通过观察直观全面的了解荧光光谱的详细信息。

4. 结论

通过紫外-可见吸收光谱、荧光光谱和三维荧光光谱对除草剂(百草枯、吡啶磺隆)光谱特性进行了研究。百草枯、吡啶磺隆在紫外可见区域内均有吸收, 因为它们含有共轭双键和苯环且它们的化学结构不同, 所以它们的特征吸收峰各不相同; 百草枯的吸收峰在 257 nm 处, 吡啶磺隆的吸收峰在 228 nm 处。

不同激发波长下农药(百草枯、吡啶磺隆)依据化学结构不同, 可得到它们各自的荧光光谱特性, 其中百草枯的最佳激发波长为 310 nm, 在 431 nm 处出现最大荧光峰; 吡啶磺隆的最佳激发波长为 335 nm, 在 285 nm 出现最大荧光峰。通过除草剂的三维荧光图和等高线图相比较验证了除草剂的荧光光谱特征。

基金项目

黑龙江省自然科学基金资助项目(项目编号: F201427); 黑龙江省教育厅资助项目(项目编号: 10541155; 12521376); 黑龙江省农垦总局科技项目(HNK11A-06-09); 大学生省级创新创业训练项目(项目编号: 201410223009)。

参考文献 (References)

- [1] 程慕如, 孙致远. 三种磺酰脲类除草剂的光解和水解作用[J]. 植物保护学报, 2000, 27(1): 93-94.
- [2] 杨曦, 王晓书, 朱春媚, 等. 磺酰脲类除草剂在环境中的光降解研究——水溶液中的光解动力学[J]. 环境科学, 1998(6): 30-33.
- [3] 梁丝柳. 含磷除草剂的色谱分析研究[D]: [硕士学位论文]. 广州: 暨南大学, 2013.
- [4] 俞志刚, 刘波, 姜兆华, 等. SPE/RRLC-MS 法监测哈尔滨饮用水源中三嗪类除草剂多残留量[J]. 化学试剂, 2009, 31(8): 614-618.
- [5] 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.
- [6] 黄宝美. 毛细管电泳法测定青菜中敌百虫的残留量[J]. 分析实验室, 2004, 23(3): 1-3.
- [7] 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.
- [8] 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
- [9] 王宇庆, 王索建. 红外与可见光融合图像的质量评价[J]. 中国光学, 2014, 7(3): 396-401.
- [10] 侯冠宇, 王平, 佟存柱. 激光诱导击穿光谱技术及应用研究进展[J]. 中国光学, 2013, 6(4): 490-500.
- [11] 许伟琳, 武春风, 逯力红, 等. 基于光谱角时序不变性的红外目标识别[J]. 中国光学, 2012, 5(3): 25.
- [12] Zhang, G.W., Pan, J.H. and Ni, Y.N. (2006) Resolution of Synchronous Fluorimetric Spectrum for Carbaryl and Coumaphos and Its Application Study. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, **26**, 1092-1095.
- [13] 陈超, 陈国庆, 高淑梅, 等. 几种有机磷农药的光谱特性研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2012, 32(6): 1592-1595.

期刊投稿者将享受如下服务：

1. 投稿前咨询服务 (QQ、微信、邮箱皆可)
2. 为您匹配最合适的期刊
3. 24 小时以内解答您的所有疑问
4. 友好的在线投稿界面
5. 专业的同行评审
6. 知网检索
7. 全网络覆盖式推广您的研究

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

期刊邮箱：app@hanspub.org