

文章编号: 1001-3806(2010)02-0253-05

## 甲基对硫磷溶液的荧光光谱及其特性

毕琳娜, 陈国庆\*, 王 俊, 颜浩然  
(江南大学 理学院, 无锡 214122)

**摘要:** 为了研究甲基对硫磷溶液的荧光光谱及其特性, 采用多功能光谱测量系统, 对甲基对硫磷标准溶液在紫外光激励下的荧光光谱特性进行了实验研究。利用 GAUSSIAN 软件与量子力学理论进行了理论分析, 获得了其荧光光谱的产生机理以及甲基对硫磷分子的相应跃迁能级差, 估算了其中直线型结构的荧光团的电子跃迁能级差, 估算值与理论值误差不大。结果表明, 在波长为 200nm ~ 320nm 的紫外光激励下, 甲基对硫磷标准溶液产生 4 个荧光峰, 分别位于 435nm, 467nm, 567nm, 650nm, 最佳激励波长为 200nm 和 295nm。4 处荧光峰分别是溶剂丙酮分子中 C=O 上的 n 电子跃迁、硝基上的 n 电子跃迁、甲基对硫磷分子中氧原子与苯环形成的大共轭  $\pi$  电子结构跃迁以及 P=S 上的 n 电子跃迁共同作用产生。以上结果对食品安全监管等领域检测有机磷农药含量是有帮助的。

**关键词:** 光谱学; 荧光特性; 荧光分析法; 有机磷农药; 分子结构; 能级; 食品安全

**中图分类号:** O433; S482.3 **文献标识码:** A **doi:** 10.3969/j.issn.1001-3806.2010.02.030

## Fluorescence spectra of methyl parathion and its characteristic

BI Lin-na, CHEN Guo-qing, WANG Jun, YAN Hao-ran  
(School of Science, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

**Abstract:** In order to study the fluorescence spectra of methyl parathion and its characteristics, the spectral characteristics of standard methyl parathion solution induced by UV-light were experimentally studied with a multifunctional spectrometer system. Based on theoretical analysis by means of GAUSSIAN software and the methods of quantum mechanics, the mechanism of the fluorescence spectra of standard methyl parathion solution and the transition energy of methyl parathion were obtained and the transition energy of the linear structure fluorophore was estimated. The experimental value was a little different from the theoretical value. The results show that there are four fluorescence peaks generated when the standard methyl parathion solution is excited by UV light at the wavelength of 200nm ~ 320nm. The peak position is located at 435nm, 467nm, 567nm and 650nm respectively. The best excitation wavelength is 200nm and 295nm. The four fluorescence peaks are generated by the combined actions of the methyl parathion and the acetone. In methyl parathion molecule, there are the transition of n electrons in nitryl, the transition of  $\pi$  electronic structure formed by the oxygen atom and the benzene ring and the transition of n electrons in P=S group. In acetone molecule, there is the transition of n electrons in C=O group. These results are helpful for testing organophosphorus pesticide's content in the area such as food safety inspection.

**Key words:** spectroscopy; fluorescence characteristic; fluorescence analysis; organophosphorus pesticide; molecular structure; energy level; food safety

### 引 言

农药是防治农作物避免受有害生物危害的重要农业生产资料, 在农业生产中具有十分重要的作用。据统计, 中国有 15 个以上省份必须大量使用农药。但是农药不仅可以杀灭有害的生物, 同时对人体、有益的生

物以及人类赖以生存的环境造成不同程度的危害<sup>[1]</sup>。有机磷农药的代表物之一——甲基对硫磷作为触杀型杀虫剂, 因其杀虫效果理想而曾得到了广泛的应用, 但是由于它是一种极强毒性、具有内吸、胃毒触杀的广谱农药, 且残留期长, 在中国已经明令禁止生产、流通。然而, 如今仍然有人因其价格低廉、见效快而违法使用, 致使农药中毒事件屡屡发生。因此, 研究农药的检测已成为当今社会关注的焦点, 具有重要意义。

现在农药的检测手段主要有色谱技术<sup>[2-5]</sup>、分光光度技术<sup>[6]</sup>、免疫检测技术<sup>[7]</sup>、酶抑制技术<sup>[8]</sup>、生物传感器技术<sup>[9]</sup>等, 但是这些方法存在前期处理繁琐、使用成本高、操作困难等缺点。而荧光分析法具有灵敏度

基金项目: 国家八六三高技术研究发展计划资助项目 (2007AA10Z353)

作者简介: 毕琳娜 (1984-), 女, 硕士研究生, 现主要从事分子光谱的研究。

\* 通讯联系人。E-mail: cgq2098@163.com

收稿日期: 2008-12-08; 收到修改稿日期: 2009-03-05

高、操作简单、样品量少、分析快速、高分辨率以及对样品无破坏性等优点,应用十分广泛<sup>[10-13]</sup>。迄今为止,国内外已有许多关于农药的荧光光谱研究的报道。荧光分析法检测农药残留多应用于检测氨基甲酸酯类农药,如西维因、克百威、速灭威等<sup>[14-16]</sup>,YANG 等人<sup>[1]</sup>对将荧光分析方法应用于氨基甲酸酯类农药、有机磷农药、拟除虫菊酯类农药及新型烟碱类杀虫剂等残留量的快速测定进行了简单综述,WANG 等人<sup>[17]</sup>对苯甲酰胺类、杀菌剂类等几种常用的有机杀虫剂的荧光光谱进行了研究,YOSHII 等人<sup>[18]</sup>对阿维菌素进行了研究。如今,有机磷农药的检测技术仍主要集中于以上所述检测手段<sup>[9,19-22]</sup>,已有人用荧光分析法检测有机磷农药<sup>[1]</sup>,但是对有机磷农药的荧光特性及机理分析较少,且未进行定量计算。目前,尚未见到有关用荧光分析法对甲基对硫磷进行分析检测的研究报道。作者测得甲基对硫磷标准溶液的荧光光谱,得到其最佳激发波长,并通过荧光的产生与分子结构的关系分析揭示其产生荧光的机理,此外,运用量子力学理论与 GAUSSIAN 软件,对甲基对硫磷标准溶液荧光光谱的荧光峰对应跃迁能级差进行了计算,并对甲基对硫磷分子中直线型结构的荧光团的电子跃迁能级差进行了估算。以上研究不仅为荧光光谱分析用于有机磷农药检测提供实验和理论依据,也为食品安全和环境保护等领域发展高灵敏度的测试有机磷农药含量的实用方法提供支持。

## 1 实验装置和方法

### 1.1 实验仪器与试剂

实验仪器是美国 Roper Scientific 公司的 SP-2558 多功能光谱测量系统,其结构见图 1。

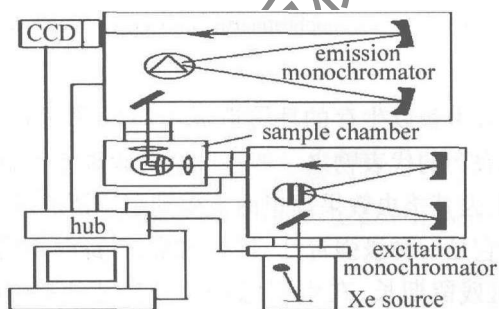


Fig. 1 SP-2558 multifunctional spectrometer system

实验试样为农业部环境保护科研监测所研制的甲基对硫磷标准样品溶液,国标号为 GSBG23010-92,溶剂为丙酮(分析纯),浓度为  $100\mu\text{g}/\text{mL}$ ,不确定度为  $\pm 0.15\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

### 1.2 实验方法

用 SP-2558 多功能光谱测量系统测量甲基对硫磷标准溶液在不同波长紫外光激励下产生的荧光光谱。

具体做法为:将甲基对硫磷试样盛于本身激发不出荧光的石英比色皿中,置于光谱测量系统样品室中,由 Xe 灯通过激发单色仪获得所选定的  $200\text{nm} \sim 320\text{nm}$  不同波长的紫外光,激励试样,每隔  $5\text{nm}$  激励一次,产生的荧光通过发射单色仪由 CCD 采集,扫描时间为  $15\text{s}$ ,实时输入计算机,测得光谱图。

### 1.3 实验环境

实验在  $25^\circ\text{C}$  温度下进行。实验试样在黑暗条件下保存于  $4^\circ\text{C}$  冰箱中,在室温下放置  $15\text{min}$  后打开进行实验。实验是在相同环境下一次进行的,且实验试样并未重复使用。

## 2 实验结果

### 2.1 甲基对硫磷标准溶液的荧光光谱

甲基对硫磷(又名甲基 1605),英文通用名:methyl parathion,化学名称:O,O-二甲基-O-(4-硝基苯基)硫代磷酸酯,分子式为  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{NO}_5\text{PS}$ ,分子量为 263.21,分子结构式如图 2 所示。甲基对硫磷分子中,具有“P=S”结构和苯环结构,根据荧光产生与有机分子结构的关系<sup>[23]</sup>,可以推断出,甲基对硫磷是一种荧光物质。

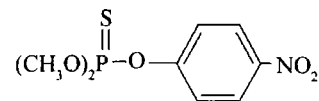


Fig. 2 The molecular structure of methyl parathion

用波长为  $200\text{nm} \sim 320\text{nm}$  的紫外光激励实验试样,发现有荧光产生,为深入探究甲基对硫磷的荧光特性,在激励波长范围内,每隔  $5\text{nm}$  激励一次实验试样,所得的 3 维荧光光谱如图 3 所示。

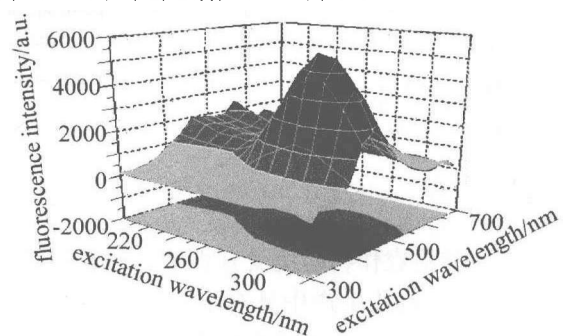


Fig. 3 Three-dimension fluorescence spectra of methyl parathion

用波长为  $200\text{nm} \sim 250\text{nm}$  的紫外光激励实验试样时,其荧光光谱如图 4 所示。光谱图上出现 4 个荧光峰,分别位于:  $435\text{nm}$ ,  $467\text{nm}$ ,  $567\text{nm}$ ,  $650\text{nm}$ 。其中,  $567\text{nm}$  处荧光峰的峰位随着激发波长的增大发生  $2\text{nm}$  蓝移;  $650\text{nm}$  处荧光峰的荧光强度出现突降,其原因有待进一步探讨。当激发光波长为  $200\text{nm}$  时,发射的荧光光子数目最多,因此,  $200\text{nm}$  为这一波长范围的最佳激发波长。

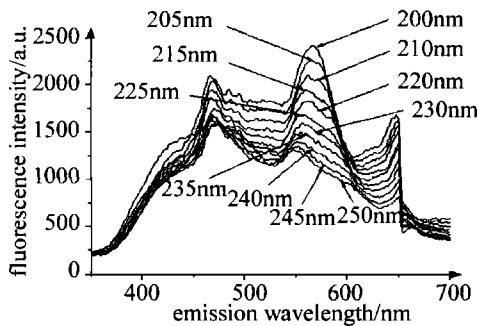


Fig. 4 Fluorescence spectra of methyl parathion

用波长为 250nm ~ 320nm 的紫外光激励实验试样时,其荧光光谱如图 5 所示,光谱中只剩下两个荧光峰。2 个荧光峰的位置分别为:435nm, 650nm。290nm 为这一波长范围的最佳激发波长。

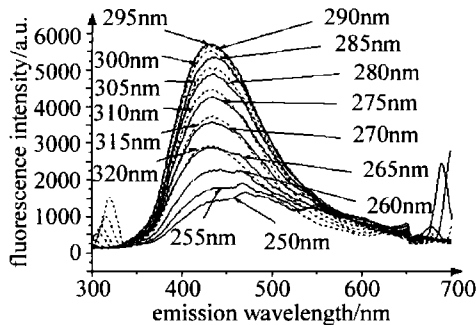


Fig. 5 Fluorescence spectra of methyl parathion

## 2.2 丙酮的荧光光谱

甲基对硫磷标准溶液的溶剂丙酮为荧光物质,因此,对丙酮的荧光光谱进行了测定。

分别用 200nm ~ 300nm 的紫外光激励丙酮,其荧光光谱如图 6 所示。由图可见,丙酮的荧光峰为宽度为 350nm ~ 600nm 的宽谱峰,峰值波长大致位于 435nm 处。其中,当激励波长为 215nm 时,荧光相对强度最大。

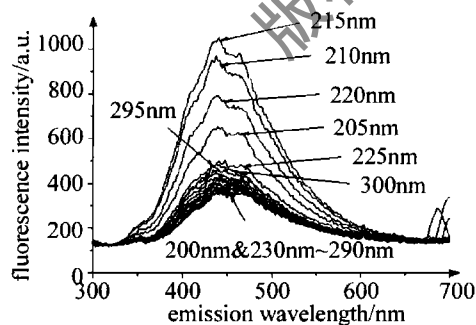


Fig. 6 Fluorescence spectra of acetone

## 2.3 甲基对硫磷标准溶液与丙酮的荧光光谱比较

当激发光波长小于 240nm 时,甲基对硫磷标准溶液与丙酮呈现出不同的光谱结构,只有在荧光光谱 435nm 处,二者有相似结构。当激发光波长大于 240nm 时,甲基对硫磷标准溶液与丙酮呈现出相似的光谱结构,但在荧光光谱 650nm 处,丙酮已无荧光而

甲基对硫磷试样仍有荧光。因此,可以推断 435nm 处的荧光为丙酮的荧光,467nm, 567nm, 650nm 3 处的荧光为甲基对硫磷的荧光。

## 3 讨论

### 3.1 荧光机理分析

在甲基对硫磷标准溶液的荧光光谱中,共出现了 4 个荧光峰,分别位于 435nm, 467nm, 567nm, 650nm。根据荧光发射的条件分析,甲基对硫磷溶液中有能够发射荧光的荧光团,而一种荧光团的荧光光谱一般只有一个荧光峰,因此,可以推断甲基对硫磷标准溶液中有 4 种可以发射荧光的荧光团。

根据分子光谱理论<sup>[23-24]</sup>分析甲基对硫磷的分子结构可知:(1)磷原子通过共轭  $\pi$  键与硫原子相连,硫原子上含有未键合的 n 电子,当紫外光照射时会发生  $n \rightarrow \pi^*$  和  $\pi \rightarrow \pi^*$  跃迁,即 n 电子由基电子态  $S_0$  跃迁至单线态的激发电子态( $S_1, S_2, \dots$ )的各个不同的振动能级和转动能级,激发态分子经与周围分子撞击而消耗了部分能量,迅速下降至第 1 电子激发态  $S_1$  的最低振动能级,处在  $S_1$  态的部分电子发生辐射跃迁返回电子基态  $S_0$ ,从而产生荧光;(2)氧原子的一端以  $\sigma$  键与磷原子相连,另一端以  $\sigma$  键与苯环相连,氧原子上也含有未键合的 n 电子,由于氧原子与苯环形成直链结构, n 电子的电子云几乎与苯环上的  $\pi$  轨道成平行,因而它们共享了共轭  $\pi$  电子结构<sup>[25]</sup>,当紫外光照射时会发生  $\pi \rightarrow \pi^*$  跃迁;(3)苯环对位的硝基( $-\text{NO}_2$ )虽为给电子取代基,但其上含有未键合的 n 电子,对溶剂的极性较为敏感,由于丙酮为极性溶剂,使得硝基发生质子化,进而使其最低单线态  $S_1$  由  $n, \pi_1^*$  转为  $\pi, \pi_1^*$ ,因此当紫外光照射时会产生荧光。

分析丙酮的分子结构可知,碳原子通过共轭  $\pi$  键与氧原子相连,氧原子上含有 4 个未键合的 n 电子,因此会发生  $n \rightarrow \pi^*$  和  $\pi \rightarrow \pi^*$  跃迁,当紫外光照射会有荧光产生。

在第 2.3 节中已得到甲基对硫磷标准溶液中 435nm 处的荧光为丙酮的荧光,所以,435nm 处的荧光为溶剂丙酮分子上 C=O 上的 n 电子发生跃迁而产生的。

丙酮上的羰基为得电子基,随着激励光波长的增大,羰基不断抑制甲基对硫磷  $\pi$  电子结构的激发态电荷转移作用,能带隙增大,使得电子跃迁的频率增大,波长减小,谱线发生蓝移<sup>[23]</sup>,因此,567nm 处的出现蓝移现象的荧光为甲基对硫磷中氧原子与苯环形成的大共轭  $\pi$  电子结构发生  $\pi \rightarrow \pi^*$  跃迁产生的。

甲基对硫磷中硝基上的 n 电子的最低单线电子激发态  $S_1$  为  $\pi, \pi_1^*$  型,属于电子自旋允许跃迁,摩尔吸

光系数大,能带隙大,电子跃迁频率大,其荧光相对在短波方向。甲基对硫磷中  $P=S$  上的  $n$  电子的最低单线电子激发态  $S_1$  为  $n, \pi^*$  型,属于电子自旋禁戒跃迁,摩尔吸光系数小,能带隙小,电子跃迁频率小,其荧光相对在长波方向<sup>[23]</sup>。因此,467nm 处的荧光为甲基对硫磷中硝基上的电子跃迁产生的,650nm 处的荧光为甲基对硫磷中“ $P=S$ ”上的  $n$  电子发生跃迁而产生。

### 3.2 能级差实验值计算

由于荧光是电子从最低单线激发态自发辐射跃迁至基态而产生的,电子跃迁的能级差  $\Delta E$  即为所辐射的光子的能量  $h\nu$ 。因此,可以得到荧光基团的电子跃迁能级差  $\Delta E$  有如下式子:

$$\Delta E = h\nu = hc/\lambda \quad (1)$$

式中,  $h$  为普朗克常量,  $\nu$  为所辐射光子的频率,  $c$  为真空中的光速,  $\lambda$  为辐射光的波长。

由(1)式可计算得到甲基对硫磷 3 个荧光峰的相应跃迁能级差分别为:  $\Delta E_{467} = hc/\lambda_{467} = \frac{6.63 \times 10^{-34} \times 3.0 \times 10^8}{467 \times 10^{-9}} = 2.66\text{eV}$ ,  $\Delta E_{567} = hc/\lambda_{567} = \frac{6.63 \times 10^{-34} \times 3.0 \times 10^8}{567 \times 10^{-9}} = 2.19\text{eV}$ ,  $\Delta E_{650} = hc/\lambda_{650} = \frac{6.63 \times 10^{-34} \times 3.0 \times 10^8}{650 \times 10^{-9}} = 1.91\text{eV}$ 。

### 3.3 能级差理论值估算

甲基对硫磷分子中有 3 个荧光生色团:  $P=S$ ,  $N=O$ 、苯环  $\pi$  电子结构,为了简化问题,将这 3 个荧光生色团看做 3 个独立的分子,而这不考虑它们之间的相互作用以及其它原子对它们的作用。由于“ $P=S$ ”,“ $N=O$ ”为直线型结构,可看作为双原子分子。参考文献[26]和参考文献[27]中对双原子分子能级差进行了研究,从中可见,对于双原子分子能级差的计算可以采用数值估算法进行处理。

分子荧光光谱是由于分子中的电子跃迁到激发态后自发辐射到基态而产生,这一过程主要是分子中电子的运动。因此,研究分子荧光光谱时,采用 Born-Oppenheimer 近似<sup>[28]</sup>,即忽略原子核的动能,暂时把原子核看成不动,原子核之间相对间距看成参量。

根据 Born-Oppenheimer 近似,设分子的大小约等于  $a$ ,电子可在整个分子中运动,对于双原子分子,电子运动的特征长度即为分子的大小,即  $\Delta x \approx a$ ,电子的特征动量  $p \approx \hbar/a$ ,电子动能  $E = p^2/(2m)$ ,其中,  $\hbar = h/(2\pi)$ ,  $m$  为电子质量,  $a$  为分子大小。

微观粒子的坐标-动量不确定度关系<sup>[28]</sup>为:  $\Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{\hbar}{2}$ , 则:  $\Delta p = \frac{\hbar}{2\Delta x} \approx \frac{\hbar}{2a}$ ,  $\Delta E = \frac{2p}{2m} \cdot \Delta p \approx \frac{\hbar}{ma} \cdot \frac{\hbar}{2a} =$

$$\frac{\hbar^2}{2ma^2}$$

对于直线型双原子分子,可将两原子间的键长  $l$  近似为分子大小  $a$ ,这样可以得到直线型结构双原子分子的电子跃迁能级差的估算公式:

$$\Delta E \approx \frac{\hbar^2}{2ml^2} \quad (2)$$

利用 GAUSSIAN 软件,建立甲基对硫磷的分子结构模型,考虑到丙酮分子为溶剂分子,它会与溶质分子即甲基对硫磷分子产生氢键配合物,故会对甲基对硫磷标准溶液中的甲基对硫磷分子产生影响,因此,对甲基对硫磷的分子构型进行优化计算,得到其各原子间的键长。其中,“ $P=S$ ”的键长  $l_1 = 1.48 \times 10^{-10}\text{m}$ ,“ $N=O$ ”的键长  $l_2 = 1.18 \times 10^{-10}\text{m}$ 。

由(2)式计算可得“ $P=S$ ”的电子跃迁能级差为:

$$\Delta E_1 = \frac{\hbar^2}{2ml_1^2} = 1.73\text{eV} \quad (3)$$

与实验值的相对误差为:

$$\eta_1 = \frac{|\Delta E_{650} - \Delta E_1|}{\Delta E_{650}} = \frac{|1.91 - 1.73|}{1.91} = 9.42\% \quad (4)$$

“ $N=O$ ”的电子跃迁能级差为:

$$\Delta E_2 = \frac{\hbar^2}{2ml_2^2} = 2.59\text{eV} \quad (5)$$

与实验值的相对误差为:

$$\eta_2 = \frac{|\Delta E_{467} - \Delta E_2|}{\Delta E_{467}} = \frac{|2.66 - 2.59|}{2.66} = 2.63\% \quad (6)$$

苯环为平面结构,因此,不能用此近似方法来估算电子跃迁能级差。

理论计算值与实验值存在误差,可能是由于在计算中忽略了甲基对硫磷分子中其它原子对荧光团的作用。

## 4 结论

(1) 甲基对硫磷是一种荧光物质,在 200nm ~ 320nm 激发光激励下产生 3 个荧光峰,分别位于 467nm、567nm、650nm 处。当激发光波长小于 240nm 时,200nm 激发光为最佳激励波长;当激发光波长大于 240nm 时,295nm 激发光为最佳激励波长。

(2) 通过对甲基对硫磷和丙酮的分子结构的分析得出,甲基对硫磷标准溶液的荧光光谱上的 4 处荧光峰分别为溶剂丙酮分子中  $C=O$  上的  $n$  电子跃迁、硝基上的  $n$  电子跃迁、甲基对硫磷分子中氧原子与苯环形成的大共轭  $\pi$  电子结构发生跃迁以及  $P=S$  上的  $n$  电子跃迁产生的。丙酮分子上的羰基为得电子基,使得苯环  $\pi$  电子结构的荧光峰发生蓝移。

(3) 根据实验结果,计算得甲基对硫磷标准溶液荧光光谱的荧光峰相应跃迁能级差分别为 2.66eV,

2.19eV 和 1.91eV, 运用 Born-Oppenheimer 近似与不确定度关系估算得两个直线型结构荧光团“P=S”和“N=O”的电子跃迁能级差分别为 1.73eV 和 2.59eV。

以上研究获得了甲基对硫磷标准溶液的荧光光谱, 得到其最佳激励波长, 并对其荧光产生的机理进行了分析。计算出甲基对硫磷标准溶液荧光光谱的各荧光发射峰的跃迁能级差, 并运用数值估算法计算得其中直线型结构的荧光团的电子跃迁能级差。这些工作丰富了荧光分析理论, 拓宽了荧光光谱的应用领域, 为食品安全检测提供了新思路和新方法。

### 参 考 文 献

- [1] YANG Y L, LIU H L. Application study of fluorescent analysis on pesticide residue detection [J]. *Life Science Instruments*, 2007, 5 (9): 9-13 (in Chinese).
- [2] DENG Y H. To detect trace organic phosphorus pesticide using GC-pulsed FPD [J]. *Administration and Technique of Environmental Monitoring*, 2003, 15 (3): 24-26 (in Chinese).
- [3] SU J F, LIN G Y, CHEN J X, *et al.* Determination of residual cumyluron in vegetable by solid phase extraction with gas chromatography/mass spectrometry and its fragmentation mechanism study [J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2008, 36 (4): 545-548 (in Chinese).
- [4] HE A A, ZHAO J, DONG X H, *et al.* Determination of residual carbendazim, thiabendazole, imidacloprid and acetamiprid in apple and apple juice concentrate by HPLC [J]. *Chinese Journal of Analysis Laboratory*, 2008, 27 (6): 64-67 (in Chinese).
- [5] XU X L, LI L, DING G D, *et al.* Rapid analysis of 13 pesticide residues in rice by large volume injection/gas chromatography-mass spectrometry coupled with solid phase extraction [J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2008, 27 (1): 30-33 (in Chinese).
- [6] ZHAO Y Y, LIU H F, HAO L, *et al.* Determination of paraquat in serum by ultraviolet spectrophotometry [J]. *Journal of Environment and Health*, 2007, 24 (5): 346-347 (in Chinese).
- [7] JACKSON P. Advantages of combined gas chromatography-mass spectrometry-matrix isolation fourier transform infrared analysis [J]. *Analytical Proceeding*, 1993, 30 (10): 135-139.
- [8] QIU Zh, LU J F, HE Y. Rapid detection system development and influence factor analysis for pesticide residues in agricultural products by enzyme inhibition method [J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2007, 23 (9): 229-233 (in Chinese).
- [9] ROLF D H S. Rapid detection of neurotoxic insecticides in food using disposable acetylcholinesterase-biosensors and simple solvent extraction [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2002, 372 (2): 268-272.
- [10] WU M, DING J H, WANG Ch J. Study on the polarization fluorescence spectra used for the liver disease diagnosis [J]. *Laser Technology*, 2005, 29 (6): 579-581 (in Chinese).
- [11] LAN X F, LIU Y, GAO Sh M. Analysis of fluorescence spectra of alcohol and its characteristic [J]. *Laser Technology*, 2003, 27 (5): 477-479 (in Chinese).
- [12] WANG K, ZHANG X Zh, WANG Zh H, *et al.* Enhancement of SNR and precision in measurement of time resolved fluorescence spectra [J]. *Laser Technology*, 2005, 29 (2): 126-129 (in Chinese).
- [13] LI R Q, LIU Y, GE L X, *et al.* Study on blood cells disintegration by laser induced fluorescence spectrometry [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2006, 35 (3): 398-401 (in Chinese).
- [14] RENEE D J, GRAY A C, KARL S B. Excitation-emission matrix fluorescence based determination of carbamate pesticides and polycyclic aromatic hydrocarbons [J]. *Analytica Chimica Acta*, 1999, 397 (1): 61-72.
- [15] VILCHEZ J L, EL-KHATTABI R, BLANC R. Photochemical-fluorimetric method for the determination of the insecticide imidacloprid in water samples [J]. *Analytica Chimica Acta*, 1998, 371 (3): 247-253.
- [16] WANG Zh D, WANG Y T. Theoretical and experimental study on fluorescence characteristics of common pesticides [J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2005, 26 (1): 120-124 (in Chinese).
- [17] WANG Zh D, LI D M, WANG Y T. Study on the detection of organic pesticides by fluorescence spectra [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2007, 27 (11): 2321-2324 (in Chinese).
- [18] YOSHII K, KAIHARE A, TSUMURA Y, *et al.* Liquid chromatographic determination of emamectin, milbemectin, ivermectin and abamectin in crops and confirmation by liquid chromatography mass spectrometry [J]. *Journal of Chromatography*, 2000, A896 (1/2): 75-85.
- [19] FERNANDEZ M, PICO Y, MANES J. Rapid screening of organophosphorus pesticides in honey and bees by liquid [J]. *Chromatographia*, 2002, 56 (9/10): 577-583.
- [20] LIANG Y, LIU X J, LIU Y. Synthesis of three haptens for the class-specific immunoassay of O, O-dimethyl organophosphorus pesticides and effect of hapten heterology on immunoassay sensitivity [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2008, 615 (2): 174-183.
- [21] CALZA P, MASSOLINO C, PELIZZETTI E. Light induced transformations of selected organophosphorus pesticides on titanium dioxide: pathways and by-products evaluation using LC-MS technique [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology*, 2008, A199 (1): 42-49.
- [22] WU Zh Y, LI Zh G, LIU X, *et al.* Application and advance on detection of organophosphorus pesticide [J]. *Journal of Beijing Technology and Business University (Natural Science Edition)*, 2004, 22 (4): 15-19 (in Chinese).
- [23] CHEN G Zh, XU J G. Fluorescence spectroscopy [M]. Beijing: Science Press, 2006: 18-36 (in Chinese).
- [24] LU W M, CHEN F. Spectrum basis and structural analysis [M]. Beijing: Higher Education Press, 2005: 82-85 (in Chinese).
- [25] LIU L Y. Theory explanation of the orientation effect of substitutes on benzene by geminate motion viewpoint of excited  $\pi$  electron [J]. *Journal of Minxi Vocational and Technical College*, 2006, 8 (1): 119-124 (in Chinese).
- [26] YUAN Zh P. Quantity estimate of double atomic molecular energy levels [J]. *Journal of Gannan Teacher's College*, 1990, 11 (3): 34-38 (in Chinese).
- [27] CHEN X J, ZHU T. Quantum analysis of methanol fluorescent spectra [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2008, 37 (7): 1433-1435 (in Chinese).
- [28] ZENG J Y. Tutorial of quantum mechanics [M]. Beijing: Science Press, 2004: 230-231 (in Chinese).