

# 基于表面增强拉曼光谱的甲萘威水溶液检测分析

胡琪 赵进辉 袁海超 洪茜 肖海斌 刘木华\*

江西农业大学工学院/生物光电及应用重点实验室, 江西 南昌 330045

**摘要** 以表面增强试剂 OTR202 和 OTR103 作为表面增强拉曼光谱(SERS)的活性基底,探索建立甲萘威水溶液的 SERS 检测方法。首先对比分析了甲萘威水溶液的普通拉曼光谱与 SERS。然后分析了表面增强试剂与待测样本的加入量对甲萘威水溶液的 SERS 的影响。最后分析了质量浓度在 0.1~15.0 mg/L 范围内的甲萘威水溶液的 SERS,并以 1374  $\text{cm}^{-1}$  处的特征峰强度与甲萘威水溶液浓度进行线性回归,得到线性方程为  $y=414.5x+481.59$ , 决定系数  $R^2=0.9864$ 。试验结果表明该研究方法对甲萘威水溶液的检测限可达到 0.1 mg/L,说明以表面增强试剂 OTR202 和 OTR103 为 SERS 活性基底的 SERS 检测方法可用于水中甲萘威残留检测。

**关键词** 光谱学;甲萘威;表面增强拉曼光谱;快速检测;表面增强试剂

**中图分类号** O657.31;O433.4 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/LOP51.073004

## Detection and Analysis of Carbaryl Solution Based on Surface Enhanced Raman Spectroscopy

Hu Qi Zhao Jinhui Yuan Haichao Hong Qian Xiao Haibin Liu Muhua

*Optics-Electrics Application of Biomaterials Laboratory, College of Engineering, Jiangxi Agricultural University, Nanchang, Jiangxi 330045, China*

**Abstract** The surface strengthening agents OTR202 and OTR103 are used as active substrate of the surface enhanced Raman spectroscopy (SERS), and the rapid detection method of the carbaryl solution based on SERS is explored in this research. Firstly, the contrastive analysis of the normal Raman and SERS spectra of the carbaryl solution is proposed. Secondly, the effect of the surface strengthening agents and the addition amount of the measured samples on SERS spectra of the carbaryl solution is investigated. Lastly, SERS spectra of the carbaryl solution in the concentration range of 0.1~15.0 mg/L are analyzed. The linear regression is made between the intensity of characteristic peaks at 1374  $\text{cm}^{-1}$  and the concentration of the carbaryl solution, the linear regression equation is  $y=414.5x+481.59$ , and the determination coefficient  $R^2$  is 0.9864. The experimental results show that the detection limit for the carbaryl solution is 0.1 mg/L, and the detection method, which is applied in the surface strengthening agents OTR202 and OTR103 as active substrate, can be used to detect the carbaryl residue in water.

**Key words** spectroscopy; carbaryl; surface enhanced Raman spectroscopy; rapid determination; surface strengthening agents

**OCIS codes** 290.5860; 300.6450; 300.6490

## 1 引言

甲萘威( $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{NO}_2$ ) 又称西维因,是一种广谱的氨基甲酸酯类农药,在水果、蔬菜、棉花和其他农作物的虫害防治中得到了广泛应用<sup>[1]</sup>。甲萘威除了有防治虫害的作用外,也会带来水、土壤等环境污染问题,甚至会影响到人们的身体健康。目前,甲萘威常用的检测方法有高效液相色谱法、酶联免疫分析法、荧光分析

收稿日期: 2013-12-31; 收到修改稿日期: 2014-03-02; 网络出版日期: 2014-06-18

基金项目: 国家科技支撑计划课题(2012BAK17B02)、江西省科技厅对外科技合作计划项目(20132BDH80005)、江西省科技厅科技支撑项目(20121BBG70058)、江西省教育厅科技计划项目(GJJ12244)

作者简介: 胡琪(1978—),女,硕士,实验师,主要从事光谱分析与检测方面的研究。E-mail: 670801682@qq.com

\*通信联系人。E-mail: suikelmh@sohu.com

法、生物传感器等<sup>[2-6]</sup>。表面增强拉曼光谱(SERS)作为一种分子光谱指痕鉴定方法,依靠其对痕量物进行快速检测的优势,在生物医药、化学、农兽药残留、环境污染物检测等领域得到了应用和探索<sup>[7-15]</sup>。目前,已有学者进行了农药的拉曼光谱检测研究。Li等<sup>[16]</sup>进行了基于壳层隔绝纳米粒子增强拉曼光谱(SHINERS)的橘子皮中的农药残留检测研究。周小芳等<sup>[17]</sup>应用近红外傅里叶变换拉曼光谱仪对一些水果表面残留农药的拉曼光谱进行了研究。Lina Wu等<sup>[18]</sup>与X T Wang等<sup>[19]</sup>应用SERS技术对甲萘威进行了定量分析,其检出限分别达到了 $1 \times 10^{-6}$ 和 $0.02 \times 10^{-6}$ ,都出现了3个左右的主要拉曼特征峰,但在本文使用的拉曼基底的作用下能显现更多的甲萘威拉曼特征峰。首先对比分析了甲萘威水溶液与普通拉曼光谱与SERS;然后研究了表面增强试剂与待测样品的加入量对甲萘威水溶液的SERS的影响;最后确定了甲萘威水溶液浓度与SERS光谱强度之间的关系,对水中甲萘威污染的快速检测具有一定的研究意义。

## 2 材料与方法

### 2.1 材料与试剂

甲萘威标准品(纯度为98.7%,购于中国标准物质网);表面增强试剂OTR103、OTR202(欧普图斯光学纳米科技有限公司);超纯水。

### 2.2 仪器设备

RamTracer<sup>®</sup>-200型便携式拉曼光谱仪(欧普图斯光学纳米科技有限公司);实验室超纯水机(湖南科尔顿水务有限公司);JK-50B型超声波清洗器(合肥金尼克机械有限公司);FA1004B型电子天平(精度为0.1 mg,上海上平仪器有限公司)。

### 2.3 实验方法

1)称量0.01 g甲萘威标准品,用一定量的超纯水溶于100 mL的容量瓶中,然后将容量瓶放入超声波清洗器中超声后再定容至刻度,得到100 mg/L的甲萘威标准储备液备用。使用时再用超纯水逐级稀释至所需质量浓度。2)将500  $\mu$ L OTR202、20  $\mu$ L待测液和100  $\mu$ L OTR103依次加入到2 mL玻璃进样瓶中,混合均匀后放入样品池中进行测量。3)SERS的采集。使用便携式拉曼光谱仪采集6个质量浓度梯度分别为0.1、0.5、1.0、5.0、10.0、15.0 mg/L的甲萘威水溶液的SERS,光谱仪激光功率为200 mW,激光波长为785 nm,扫描光谱范围为 $100 \sim 3300 \text{ cm}^{-1}$ ,分辨率为 $6 \text{ cm}^{-1}$ ,信号相对强度范围为 $0 \sim 60000$ ,积分时间为10 s,积分2次平均。试验选取波段范围为 $400 \sim 1800 \text{ cm}^{-1}$ 的SERS进行分析,其光谱如图1所示。

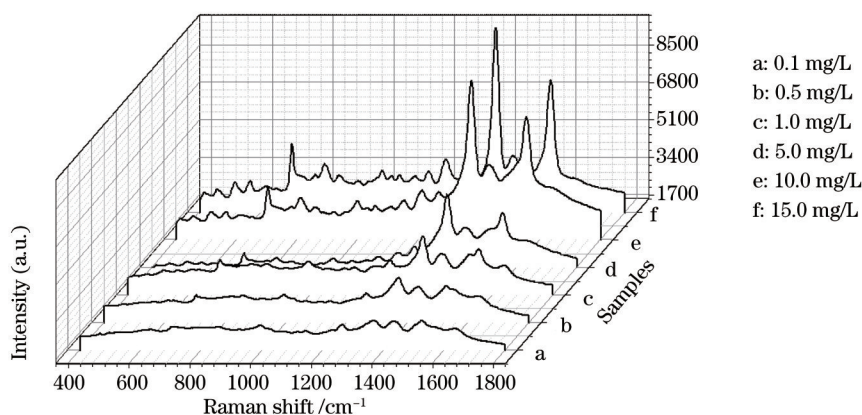


图1 甲萘威水溶液的原始SERS

Fig.1 Original SERS of carbaryl solution

## 3 结果与分析

### 3.1 甲萘威水溶液与普通拉曼光谱与SERS的对比

为了更好地显示出SERS方法对甲萘威水溶液拉曼信号的增强效果,测试了以表面增强试剂OTR202和OTR103为活性基底的甲萘威水溶液的SERS和没有加入任何表面增强试剂的甲萘威水溶液普通拉曼光谱,结果如图2所示。由图2可知,以表面增强试剂OTR202和OTR103为活性基底的甲萘威水溶液的SERS

信号得到了增强,其中,甲萘威水溶液和普通拉曼光谱只显现出了一定强度的荧光背景,甲萘威的拉曼特征峰没有得到显现。此外,甲萘威水溶液的 SERS 相对于普通拉曼光谱而言,不仅甲萘威水溶液的 SERS 的信号强度得到了大大的加强,而且甲萘威的拉曼特征峰也有明显的显现,获得的主要 SERS 拉曼特征峰有 704、1210、1374、1430、1556  $\text{cm}^{-1}$ 。这说明以表面增强试剂 OTR202 和 OTR103 为活性基底的 SERS 用于显现甲萘威的拉曼特征峰是可行的。

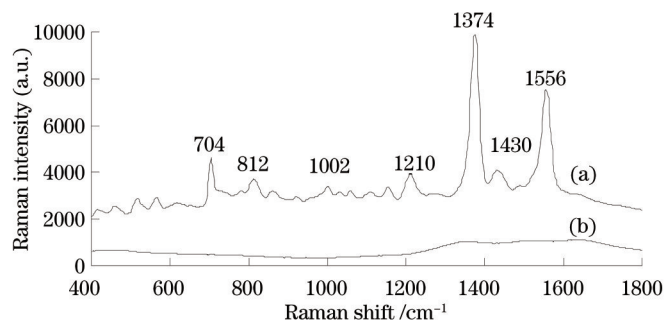


图2 甲萘威水溶液和普通拉曼光谱与 SERS。(a) SERS(15 mg/L); (b)普通拉曼光谱(20 mg/L)

Fig.2 Normal Raman spectra and SERS of carbaryl solution. (a) SERS (15 mg/L); (b) normal Raman spectrum (20 mg/L)

### 3.2 表面增强试剂对甲萘威水溶液的 SERS 的影响

为了确定表面增强试剂对甲萘威水溶液的 SERS 信号的影响程度,获取了表面增强试剂 OTR103、OTR202、OTR103 与 OTR202 混合液、加入了表面增强试剂 OTR103 与 OTR202 的甲萘威水溶液的原始拉曼光谱(如图3所示),以便对比分析。由图3可知,表面增强试剂 OTR 103、OTR 202、OTR103 与 OTR202 混合液的原始拉曼光谱中存在一定强度的荧光等背景信号,但没有出现明显的拉曼特征峰,而在甲萘威水溶液的 SERS 中,甲萘威的拉曼特征峰得到了显现。这说明以表面增强试剂 OTR103 与 OTR202 作为活性基底不仅对甲萘威有拉曼增强效果,在基底上没有出现影响甲萘威鉴别的拉曼峰,即以表面增强试剂 OTR103 和 OTR 202 作为活性基底用于甲萘威水溶液的 SERS 测定是可行的。

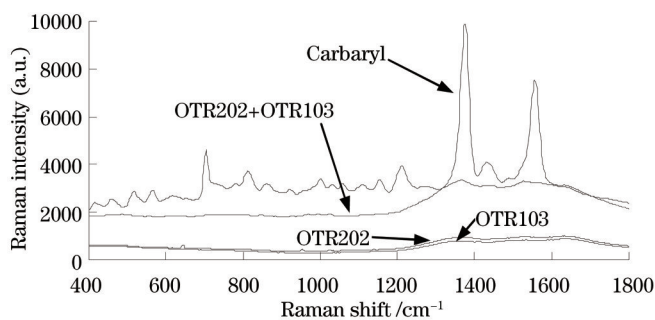


图3 表面增强试剂的原始拉曼光谱

Fig.3 Original SERS spectra of surface strengthening agents

### 3.3 样品加入量对 SERS 信号强度的影响

待测样品的加入量与表面增强剂之间的体积比是影响 SERS 信号强度的一个重要因素<sup>[20]</sup>。固定表面增强剂的体积(500  $\mu\text{L}$  OTR202 和 100  $\mu\text{L}$  OTR103),考查了待测样品的加入量分别为 10、15、20、25、30  $\mu\text{L}$  时的 SERS 信号。由图4可知,当待测样品的加入量为 20  $\mu\text{L}$  时,甲萘威水溶液的 SERS 在 1374、1556  $\text{cm}^{-1}$  处的特征峰信号最强,因此,选择加入的待测样体积为 20  $\mu\text{L}$ 。

### 3.4 光谱预处理

原始的拉曼光谱中不仅包含了被测样品的拉曼信号,还包含了被测样品荧光信号,以及高频的随机噪声、散射光干扰等各种背景噪声<sup>[21-22]</sup>。为了消除被测样品中荧光信号以及各种背景噪声的拉曼光谱的影响,采用自适应迭代惩罚最小二乘法(air-PLS)扣除样品中的荧光与各种背景信号,以提高光谱半定量或定量分析的可靠性。图5给出了图1中甲萘威水溶液的原始 SERS 应用 air-PLS 法的光谱预处理结果,由图5可

知, air-PLS 法可较好消除甲萘威水溶液的原始 SERS 中的荧光与各种背景信号, 以利于后续拉曼光谱的半定量或定量分析。

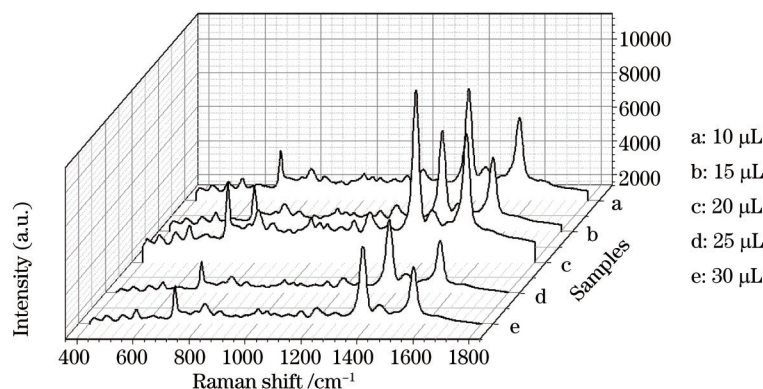


图4 不同样品加入量条件下的甲萘威水溶液的 SERS

Fig.4 SERS of carbaryl solution under the different sample amounts

### 3.5 不同质量浓度的甲萘威水溶液的 SERS

图5为经光谱预处理后的不同质量浓度(0.1、0.5、1.0、5.0、10.0、15.0 mg/L)的甲萘威水溶液的 SERS。由图5可知, 在400~1800 cm<sup>-1</sup>范围内, 1374 cm<sup>-1</sup>处的拉曼峰强度最大, 主要是由甲萘威上的萘环对称振动产生的<sup>[18]</sup>; 甲萘威水溶液浓度在0.1~15.0 mg/L范围内, 1374 cm<sup>-1</sup>处的拉曼特征峰的强度随浓度增加而呈现增强趋势, 且其强度随浓度变化的范围较大; 当甲萘威水溶液质量浓度降为0.1 mg/L时, 还能观测到1374 cm<sup>-1</sup>处的甲萘威的拉曼特征峰且峰位置比较稳定。因此, 可选择1374 cm<sup>-1</sup>峰作为半定量或定量分析的甲萘威的拉曼特征峰。

将1374 cm<sup>-1</sup>特征峰强度与甲萘威水溶液浓度进行线性回归, 绘制标准曲线, 由图6可知两者有较好的线性关系, 线性方程为  $y=414.5x+481.59$ ,  $R^2=0.9864$ , 其中,  $x$ 为甲萘威水溶液浓度,  $y$ 为 SERS 光谱强度,  $R^2$ 为决定系数。根据中国和美国的食品标准, 甲萘威在大多数农产品中的最大残留量被限定在  $10 \times 10^{-6}$  内<sup>[18,19]</sup>。另由图5可知, 0.1 mg/L的甲萘威水溶液样本在1374 cm<sup>-1</sup>处的拉曼峰还能观察到, 说明以表面增强试剂 OTR 202 和 OTR 103 作为活性基底检测甲萘威水溶液的检测限可达到0.1 mg/L, 低于中国和美国环境保护机构所允许的最大残留标准。由此可见, 以表面增强试剂 OTR 202 和 OTR 103 为 SERS 活性基底, 可用于水中甲萘威残留检测。

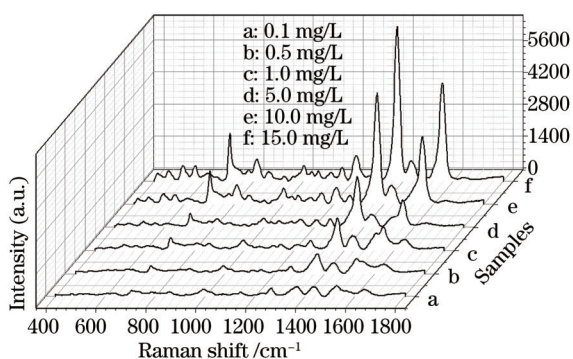


图5 不同浓度的甲萘威水溶液的 SERS

Fig.5 SERS of different concentrations of carbaryl solution

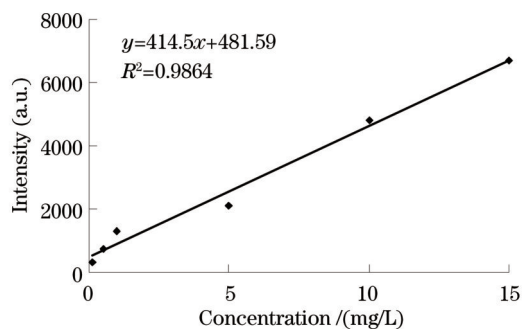


图6 1374 cm<sup>-1</sup>特征峰强度与甲萘威水溶液浓度之间的线性关系

Fig.6 Linear relationship between the intensities at 1374 cm<sup>-1</sup> and the concentration of carbaryl solution

## 4 结 论

以表面增强试剂 OTR 202 和 OTR 103 为活性基底进行甲萘威水溶液的 SERS 研究, 分析了活性基底、待测样本的加入量对甲萘威水溶液的 SERS 的影响, 确定了待测样本加入体积为 20 μL。分析了质量浓度范围为 0.1~15.0 mg/L 的甲萘威水溶液的 SERS, 并确定甲萘威水溶液在 1374 cm<sup>-1</sup> 处特征峰强度与浓度之间呈

现较好的线性,得到的线性方程为 $y=414.5x+481.59$ , $R^2=0.9864$ 。该研究方法的前处理简单,检测快捷,对甲萘威水溶液的检测限可达到0.1 mg/L,是一种较好的快速检测水中甲萘威污染方案。

### 参考文献

- 1 Xiao Haibin, Liu Muhua, Yuan Haichao, *et al.*. Study on determination of carbaryl content in duck meat based on synchronous fluorescence spectroscopy [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2012, 32(11): 3058–3062.  
肖海斌, 刘木华, 袁海超, 等. 基于同步荧光光谱法的鸭肉中西维因残留含量检测研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2012, 32(11): 3058–3062.
- 2 Zhang Can, Wang Shuo, Duan Yuqing, *et al.*. Competitive immunoassay by capillary electrophoresis with laser-induced fluorescence for the detection of carbaryl and compared with ELISA [J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2012, 33(19): 297–300.  
张 灿, 王 硕, 段玉清, 等. 西维因毛细管电泳免疫分析方法的建立及其与固相酶联免疫分析方法(ELISA)的比较[J]. *食品工业科技*, 2012, 33(19): 297–300.
- 3 Yu Chundi, Mu Hongyan, Zhao Mei, *et al.*. Direct competitive ELISA of carbaryl residues [J]. *Food Science and Technology*, 2008, 33(11): 266–270.  
于春娣, 慕鸿雁, 赵 梅, 等. 直接竞争酶联免疫法测定西维因残留[J]. *食品科技*, 2008, 33(11): 266–270.
- 4 Jiang Xuesong, Ying Yibin, Wang Jianping. Review of recent development of biosensors used in detection of pesticide residues [J]. *Transactions of the CSAE*, 2005, 21(4): 118–122.  
蒋雪松, 应义斌, 王剑平. 生物传感器在农药残留检测中的应用[J]. *农业工程学报*, 2005, 21(4): 118–122.
- 5 Yang Yihua, Yang Xiao. Simultaneous determination of carbaryl and carbofuran in corn with HPLC [J]. *Cereal and Food Industry*, 2013, 20(4): 109–111.  
杨毅华, 杨 笑. 高效液相色谱法测定玉米中西维因、呋喃丹含量的研究[J]. *粮食与食品工业*, 2013, 20(4): 109–111.
- 6 Wang Zhongdong, Yan Tie, Wang Baohui. Study on experiment of fluorescence spectra detection of organic pesticides in soil [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2009, 29(2): 479–482.  
王忠东, 闫 铁, 王宝辉. 土壤中有机农药荧光检测研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2009, 29(2): 479–482.
- 7 Dufek E J, Ehlert B, Granger M C, *et al.*. Competitive surface-enhanced Raman scattering assay for the 1,25-dihydroxy metabolite of vitamin D<sub>3</sub> [J]. *Analyst*, 2010, 35(11): 2811–2017.
- 8 Essy K Fodjo, Sara Riaz, Da-Wei Li, *et al.*. Cu@Ag/b-AgVO<sub>3</sub> as a SERS substrate for the trace level detection of carbamate pesticides [J]. *Anal Methods*, 2012, 4(11): 3785–3879.
- 9 Li Y T, Qu L L, Li D W, *et al.*. Rapid and sensitive in-situ detection of polar antibiotics in water using a disposable Ag-graphene sensor based on electrophoretic preconcentration and surface-enhanced Raman spectroscopy [J]. *Biosens Bioelectron*, 2013, 43: 94–100.
- 10 Niu Liyuan, Lin Manman, Li Xue, *et al.*. Raman spectroscopic analysis of single white blood cell of DM mouse in vivo [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2012, 49(6): 063001.  
牛丽媛, 林漫漫, 李 雪, 等. 活体糖尿病小鼠中单个白细胞的拉曼光谱分析[J]. *激光与光电子学进展*, 2012, 49(6): 063001.
- 11 Weng Shizhuang, Zheng Shouguo, Li Pan, *et al.*. Quantitative analysis of fenitrothion based on surface-enhanced Raman spectroscopy [J]. *Chinese J Lasers*, 2013, 40(8): 0815001.  
翁士状, 郑守国, 李 盼, 等. 基于表面增强拉曼光谱的杀螟硫磷定量分析[J]. *中国激光*, 2013, 40(8): 0815001.
- 12 Sun Meijuan, Jiang Yuling, Lai Aihua, *et al.*. Analysis of Lipid and carotenoids in rhodosporidium toruloides using laser tweezer Raman spectroscopy [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2013, 50(3): 033001.  
孙美娟, 蒋玉凌, 来爱华, 等. 激光镊子拉曼光谱技术分析圆红冬孢酵母生成油脂和类胡萝卜素 [J]. *激光与光电子学进展*, 2013, 50(3): 033001.
- 13 Liu Shupeng, Zhu Hongfei, Chen Na, *et al.*. Surface enhanced Raman scattering spectrum analysis of nude mouse serum with Au nanoparticles active substrate [J]. *Chinese J Lasers*, 2012, 39(5): 0504004.  
刘书朋, 朱鸿飞, 陈 娜, 等. 金颗粒为活性基底的裸鼠血清表面增强拉曼散射光谱分析[J]. *中国激光*, 2012, 39(5): 0504004.
- 14 Tao Qin, Dong Jian, Qian Weiping. Quantitative analysis of surface-enhanced Raman spectroscopy [J]. *Progress in Chemistry*, 2013, 25(6): 1031–1041.  
陶 琴, 董 健, 钱卫平. 表面增强拉曼光谱在定量分析中的应用[J]. *化学进展*, 2013, 25(6): 1031–1041.
- 15 Luo Zhixun, Fang Yan. Progress in application of surface enhanced Raman scattering spectrum technique [J].

- Spectroscopy and Spectral Analysis, 2006, 26(2): 358-364.  
骆智训, 方 炎. 表面增强拉曼散射光谱的应用进展[J]. 光谱学与光谱分析, 2006, 26(2): 358-364.
- 16 Li J F, Huang Y F, Ding Y, *et al.*. Shell-isolated nanoparticle-enhanced Raman spectroscopy [J]. Nature, 2010, 464 (7287): 392-395.
- 17 Zhou Xiaofang, Fang Yan, Zhang Pengxiang. Raman spectra of pesticides on the surface of fruits [J]. Chinese J Light Scattering, 2004, 16(1): 11-14.  
周小芳, 方 炎, 张鹏翔. 水果表面残留农药的拉曼光谱研究[J]. 光散射学报, 2004, 16(1): 11-14.
- 18 Lina Wu, Zhijiang Wang, Baozhong Shen. Large-scale gold nanoparticle superlattice and its SERS properties for the quantitative detection of toxic carbaryl [J]. Nanoscale, 2013, 5(12): 5274-5278.
- 19 X T Wang, W S Shi, G W She, *et al.*. High-performance surface-enhanced Raman scattering sensors based on Ag nanoparticles-coated Si nanowire arrays for quantitative detection of pesticides [J]. Appl Phys Lett, 2010, 96(5): 053104.
- 20 Li Yan, Xie Yunfei, Qian He, *et al.*. Rapid detection method for erythrosine by surface-enhanced Raman spectroscopy [J]. Science and Technology of Food Industry, 2013, 34(11): 307-309,312.  
李 言, 谢云飞, 钱 和, 等. 表面增强拉曼光谱快速检测赤藓红[J]. 食品工业科技, 2013, 34(11): 307-309,312.
- 21 Huang Hao, Chen Weiwei, Yu Yun, *et al.*. Raman spectroscopic analysis of paeoniae radix alba decoction based on Raman technology [J]. China J Chinese Materia Medica, 2012, 37(23): 3569-3572.  
黄 浩, 陈伟伟, 俞 允, 等. 基于拉曼光谱技术的白芍药汤剂的光谱特性分析[J]. 中国中药杂志, 2012, 37(23): 3569-3572.
- 22 Gao Guoming, Li Xue, Qin Zongding, *et al.*. New method for eliminating background fluorescence of Raman spectrum and its application [J]. Acta Optica Sinica, 2013, 33(2): 0230002.  
高国明, 李 雪, 覃宗定, 等. 消除拉曼光谱荧光背景的新方法及其应用[J]. 光学学报, 2013, 33(2): 0230002.