

基于太赫兹光谱技术的液体农药检测

崔 焯 李 娜 王新柯 张 岩

(首都师范大学物理系,北京市太赫兹波谱与成像重点实验室,太赫兹光电子学省部共建教育部重点实验室,北京 100048)

摘要 介绍了一套垂直反射式太赫兹光谱系统,系统的结构经过精心设计,可以直接对液态样品进行探测。利用这一系统对不同浓度的农药液体样品进行了探测,得到了不同浓度下农药溶液的太赫兹反射光谱。通过对比各个浓度的反射谱,讨论了浓度与反射谱强度的关系。得到一种利用反射式太赫兹光谱系统测量溶液中农药浓度的方法。该方法可以应用于环境污染监控以及生产质量控制,实现无损、快速的检测。

关键词 光谱学;太赫兹;无损检测;农药残留

中图分类号 O433.2 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/AOS200929s1.0270

Measurement of Agricultural Chemicals with Terahertz Spectroscopy

Cui Ye Li Na Wang Xinke Zhang Yan

(Beijing Key Lab for Terahertz Spectroscopy and Imaging, Key Laboratory of Terahertz Optoelectronics, Ministry of Education, Department of Physics, Capital Normal University, Beijing 100048, China)

Abstract Using a new terahertz reflective-transmission design suite (TDS) system, various agricultural chemical solution were measured. A series of reflectivity spectra of agricultural chemical solution were obtained. The relation between reflection ratio and concentration of the solution was drawn. A new method for measuring the concentration of agricultural chemical solution with terahertz reflective-TDS was proposed. This method is expected to be used in the environmental pollution monitoring and manufacture quality controlling.

Key words spectroscopy; terahertz; nondestructive examination; pesticide residue

1 引 言

太赫兹波(100 GHz~10 THz)是介于远红外与微波之间的一个波段,在过去数十年中受到了广泛的关注。由于太赫兹光子能量低,相当于 X 射线的百万分之一,不会对包括生物组织在内的样品造成损伤,利用太赫兹无损检测技术可以进行无损检测、生物成像、癌细胞探测^[1~7]。太赫兹可以穿透纸张、布料、聚乙烯等常见包装材料,利用太赫兹成像技术可以进行隐蔽物成像探测、安全检查。海洛因等常见毒品、高能炸药黑索金(RDX)等常见爆炸物及一些危险化学品在太赫兹波段有特征吸收峰,采用神经网络、支持向量机等模式识别方法,利用太赫兹光谱技术可以进行这些危险品的识别^[8~14]。由于时域太赫兹系统可以进行相干探测,具有很高的

时间分辨率,可以进行太赫兹层析探测^[15]。传统的太赫兹光谱系统只能对较薄的固体样品做透射式测量,而液态样品对太赫兹有较强的吸收,一直没有较好的光谱测量系统,相应的光谱数据也有待测量^[1~15]。

农药残留指的是在农业生产中施用农药后一部分农药直接或间接残存于谷物、蔬菜、果品、畜产品、水产品中以及土壤和水体中的现象。近年来,随着农药大量生产和广泛使用,农药残留问题越发突出。食用农药残留超标的农产品,会直接危及人体的神经系统和肝、肾等重要器官。同时残留农药在人体内蓄积,超过一定量度后会导导致一些慢性疾病,如肌肉麻木、咳嗽等,甚至会诱发血管疾病、糖尿病和癌症、导致死亡的严重后果。因此各国对农药的施用

基金项目: : 国家 973 计划(2007CB310408)资助课题。

作者简介: 崔 焯(1984—),男,硕士研究生,主要从事太赫兹光谱与成像等方面的研究。E-mail: cuiyed@163.com

导师简介: 张 岩(1972—),男,研究员,主要从事太赫兹成像技术与图像处理等方面的研究。

E-mail: yzhang@mail.cnu.edu.cn (通信联系人)

都进行严格的管理,并对食品中农药残留容许量作了规定,农药残留量的检测对于人民群众的生命安全具有重要的意义^[16]。

传统的太赫兹光谱系统只能对较薄的固体样品做透射式测量,而液态样品对太赫兹有较强的吸收,一直没有较好的实验系统,相应的光谱数据也有待测量。本文利用反射式太赫兹光谱系统对不同浓度的农药水溶液进行了初步测量,研究了太赫兹波反射率与液体浓度的关系,提出了利用太赫兹反射式光谱系统进行农药浓度测量的方法,为农药残留检测提供了一种新方法。

2 实验系统

2.1 实验系统光路

实验系统光路如图 1 所示。激光器使用的是美国光谱物理公司的飞秒放大器系统,包括 Tsunami 振荡器和 Spitfire 放大器,产生的飞秒激光中心波长为 800 nm,脉宽为 50 fs,重复频率 1 kHz,平均功率 870 mW。激光经过偏振分束器分为抽运和探测两束激光。半波片用于调整抽运与探测的分光比。延迟线 1 用于改变抽运光与探测光的光程差。抽运光经过斩波器和延迟线 1,并由透镜聚焦后电离空气产生等离子体(plasma),抽运光经 β 偏硼酸钡(BBO)晶体倍频后产生 400 nm 激光,在等离子体中 800 nm 与 400 nm 激光发生四波混频作用产生太赫兹波。太赫兹波经过 PM1,PM2 和 M1 照射到样品上,经样品反射后经过 PM2,PM1 并透过硅片后,与探测光重合,再经过 PM3,PM4 照射在探测晶体 ZnTe 上。太赫兹电场对 ZnTe 晶体折射率椭球进行调制,将太赫兹信号调制到探测光上。使用差

分探测的方法对已经携带了太赫兹信息的红光进行探测。斩波器用于调制抽运光,以便利用锁相放大技术处理信号。通过改变延迟线 1 的长度改变抽运光与探测光的时间延迟,得到太赫兹时域光谱。延迟线 2 用于补偿样品摆放而引入的相位差。

2.2 实验样品

实验样品选用的是吡蚜灵(Pyridaben),阿维菌素(Avermectin)和氟铃脲(Hexaflumuron)三种常用的农药。

吡蚜灵是一种新型广谱、高效、杂环类杀螨剂,对害螨具有很强的触杀作用,但无内吸作用,用于防治果树、棉花、小麦、大豆和茶叶等经济作物上的螨类,持效期一般可达 1~2 个月,是一种应用广泛的常用农药。阿维菌素是由日本北里大学大村智等和美国 Merck 公司首先开发的一类具有杀虫、杀螨、杀线虫活性的十六元大环内酯化合物,由链霉菌中灰色链霉菌发酵产生,是一种新型抗生素类,具有结构新颖、农畜两用的特点。氟铃脲属苯甲酰脲杀虫剂,是几丁质合成抑制剂,具有很高的杀虫和杀卵活性,而且速效,尤其防治棉铃虫。用于棉花、马铃薯及果树防治多种鞘翅目、双翅目、同翅目昆虫。

2.3 实验过程

实验中分别配制不同浓度的农药水溶液,放到 M2 前,测量样品的太赫兹时域谱。每个浓度的样品测量三次,每测一个样品前,测一次参考信号。在峰值位置附近加密测量,以便调整平移台 2,使得参考信号与样品信号最大值位置重合。

3 数据处理

吡蚜灵,阿维菌素和氟铃脲三种农药的太赫兹光谱如图 2 所示。可以看出三种农药在 0.2~1.0 THz 都没有明显的吸收峰,但是利用特殊的数据处理方

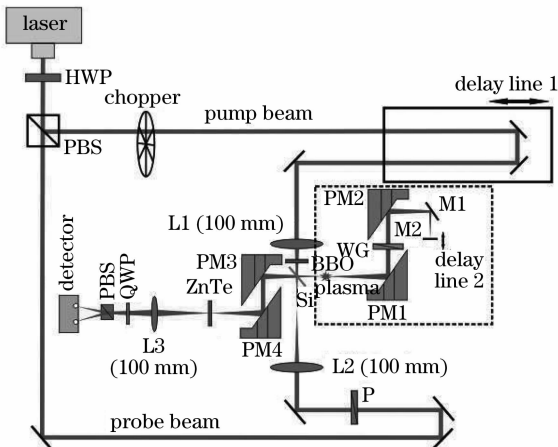


图 1 实验系统

Fig. 1 Schematic diagram of the experimental setup

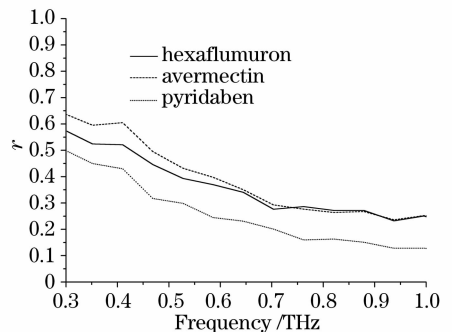


图 2 吡蚜灵、阿维菌素和氟铃脲的太赫兹反射光谱

Fig. 2 Reflection spectra of pyridaben, avermectin and Hexaflumuron

法,仍然可以区分出三种农药^[12]。我们这里主要考虑对样品浓度的测量。实验中选用吡啶灵样品,样品五个不同浓度溶液的太赫兹时域光谱和未放样品时参考信号如图 3 所示。可以看出,随着样品溶液浓度的增加,太赫兹信号逐渐变小。太赫兹在农药溶液表面发生反射,由于水分子和农药分子对太赫兹的反射率不同,农药分子比水分子对太赫兹的反射率低。因此随着溶液浓度的提高,反射强度呈现出逐渐变弱的趋势。利用反射率的不同,就可以得到溶液的浓度信息。

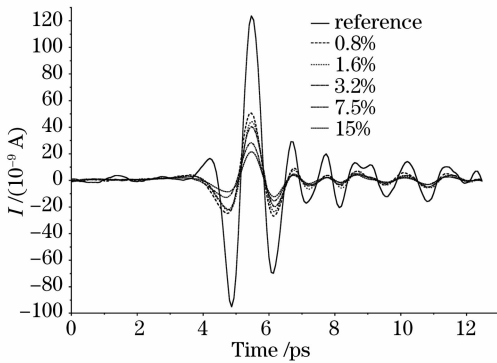


图 3 不同浓度的吡啶灵农药的时域光谱

Fig. 3 Time domain spectra of pyridaben with different concentration

吡啶灵样品五个不同浓度溶液的频域反射率曲线如图 4 所示。可看出,各浓度下谱线的波形、走势是相似的,但反射率的大小是不同的。这说明农药溶液的浓度对太赫兹波段的反射率有影响,在整个有效带宽上,随着浓度的提高,反射率呈下降趋势。这也验证了时域光谱信号下降的解释。

通过上述对比分析可以看出,不论是时域还是频域上,不同浓度的农药溶液可以很好的区分开来。对于每个频率,都可以画出浓度-反射率曲线。设反射率 $r = A_1 \times \exp(-d/t_1) + y_0$ ^[17]。式中 r 为反射

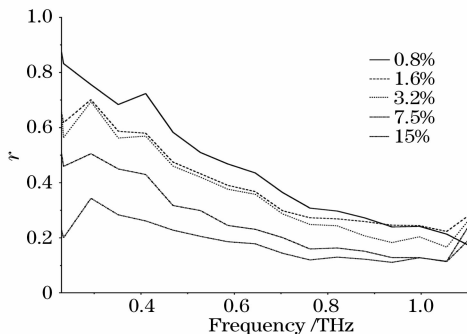


图 4 不同浓度吡啶灵农药的反射光谱

Fig. 4 Reflection spectra of pyridaben with different concentration

率, d 为浓度, A_1, t_1, y_0 为拟合参数。每个样品共测量 3 次。利用第 1、2 组数据分别得到反射谱后计算平均值,按照以上模型拟合曲线。再用第三组数据检验拟合结果的误差大小。发现个频率上的数据所拟合出的曲线与实验数据符合得很好。图 5 给出了 0.82 THz 下样品浓度与反射率的关系,可以看出检验点很好地分布在拟合曲线上。这样就得到了各频率下浓度与反射率的关系,可以根据溶液样品的反射率谱计算出其浓度。其他各频率的拟合参数如表 1 所示。通过各个频率计算出的浓度再做平均,可以进一步提高测量精度。

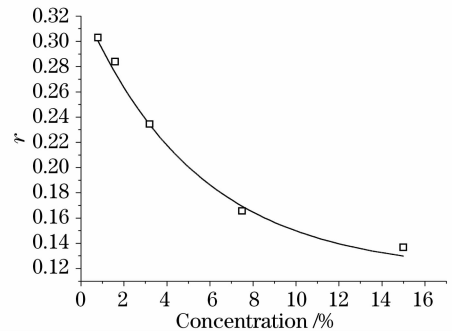


图 5 反射率-浓度的拟合曲线

Fig. 5 Fitting curve of the relation between the reflection ratio and concentration

表 1 不同频率的拟合参数

Table 1 Fitting parameters for different frequencies

f /THz	y_0	A_1	t_1	R^2
0.23437	0.23382	0.63403	5.22647	0.93062
0.29297	-0.63265	1.39675	40.69446	0.99293
0.35156	0.08401	0.60477	13.84765	0.97621
0.41016	0.16836	0.5588	9.24267	0.98371
0.46875	0.18807	0.41362	6.55037	0.98314
0.52734	0.13683	0.37604	9.24055	0.99565
0.58594	0.16688	0.33687	5.44524	0.98911
0.64453	0.15684	0.31027	5.65994	0.97820
0.70312	0.12166	0.25716	6.45822	0.97862
0.76172	0.10546	0.23448	5.53161	0.99394
0.82031	0.11709	0.21283	5.34268	0.99699
0.87891	0.11439	0.19629	4.66767	0.99425
0.93750	0.10599	0.17323	4.17813	0.95990
0.99609	0.11492	0.17672	3.94546	0.93745
1.05469	0.10412	0.16817	3.15314	0.92952

4 结 论

本文利用垂直反射式太赫兹时域光谱系统对液体样品的反射率进行了测量并且初步讨论了液体样品浓度对太赫兹信号的影响。通过测量农药吡啶灵

溶液的太赫兹光谱,计算得出了农药浓度与其反射率之间的关系,并根据这一关系提出了一种新的测量农药浓度的方法。由于太赫兹辐射能量低并且测量时间仅需要一两分钟,因此这种方法具有对生物体安全,无损检测,快速方便的特点,可应用于农药残留的检测及食品安全监控等领域。

参 考 文 献

- 1 Vincent P. Wallace, Anthony J. Fitzgerald *et al.*. Terahertz pulsed spectroscopy of human basal cell carcinoma[J]. *Appl. Spectrosc.*, 2006, **60**(10): 1127~1133
- 2 Z. D. Taylor, R. S. Singh, M. O. Culjat *et al.*. Reflective terahertz imaging of porcine skin burns[J]. *Opt. Lett.*, 2008, **33**(11): 1258~1260
- 3 Sun Jinhai, Shen Jingling, Guo Jinglun *et al.*. Experimental study on identifying maize seeds with terahertz time-domain spectroscopy[J]. *Optical Technique*, 2008, **34**(4): 541~546
孙金海,沈京玲,郭景伦等. 太赫兹时域光谱技术在玉米种子鉴定中的实验研究[J]. 光学技术, 2008, **34**(4): 541~546
- 4 Li Ning, Shen Jingling, Sun Jinhai *et al.*. Study on the THz spectrum of methamphetamine [J]. *Opt. Express*, 2005, **13**(18): 6750~6755
- 5 Li Ning, Shen Jingling, Jia Yan *et al.*. Inspection of amoxicillin medicines studied by the terahertz time-domain spectroscopy technique [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2007, **27**(9): 1692~1695
李 宁,沈京玲,贾 燕等. 阿莫西林的太赫兹光谱研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2007, **27**(9): 1692~1695
- 6 Wang Weining, Li Yuanbo, Yue Weiwei. Vibrational spectrum of histidine and arginine in THz range[J]. *Acta Physica Sinica*, 2007, **56**: 781~785
王卫宁,李元波,岳伟伟. 组氨酸和精氨酸的太赫兹光谱研究[J]. 物理学报, 2007, **56**: 781~785
- 7 Yan Zhanke, Zhang Hongjian, Ying Yibin. Research progress of terahertz wave technology in quality measurement of food and agricultural products[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2007, **27**(11): 2228~2234
闫战科,张宏建,应义斌. THz技术在农产品/食品品质检测中的应用[J]. 光谱学与光谱分析, 2007, **27**(11): 2228~2234
- 8 Liu Guifeng, Zhao Hongwei, Ge Min *et al.*. Application of terahertz time domain spectroscopy to explosive and illegal drug [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2008, **28**(5): 966~969
刘桂锋,赵红卫,葛 敏等. 太赫兹时域光谱技术在危险品检测方面的应用[J]. 光谱学与光谱分析, 2008, **28**(5): 966~969
- 9 Zhang Liangliang, Zhang Cunlin, Zhao Yuejin *et al.*. Time-resolved terahertz spectroscopy of explosives[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2007, **27**(8): 1457~1460
张亮亮,张存林,赵跃进等. 爆炸性物质太赫兹时间分辨光谱测量[J]. 光谱学与光谱分析, 2007, **27**(8): 1457~1460
- 10 Lu Meihong, Shen Jingling, Li Ning *et al.*. The detection and identification of illicit drugs using terahertz imaging[J]. *Appl. Phys.*, 2006, **100**(10): 103104-1~103104-5
- 11 Kodo Kawase, Yuichi Ogawa, Yuuki Watanabe *et al.*. Non-destructive terahertz imaging of illicit drugs using spectralfingerprints [J]. *Opt. Express*, 2003, **11**(20): 2549~2554
- 12 Jia Yan, Li Ning, Lu Meihong *et al.*. Inspection and identification of illicit drugs by using THz spectra and imaging [J]. *Modern Scientific Instruments*, 2006, **2**: 41~44
贾 燕,李 宁,逯美红等. 太赫兹光谱和成像技术在毒品识别和检测方面的应用[J]. 现代科学仪器, 2006, **2**: 41~44
- 13 Jia Yan, Chen Sijia, Li Ning *et al.*. Identif ication of terahertz absorption spectra of illicit drugs using back propagation neural networks[J]. *Chinese J. Lasers*, 2007, **34**(5): 719~722
贾 燕,陈思嘉,李 宁等. 利用误差逆传播神经网络法识别几种毒品的太赫兹光谱[J]. 中国激光, 2007, **34**(5): 719~722
- 14 Hua Zhong, Albert Redo-Sanchez, X.-C. Zhang. Identification and classification of chemicals using terahertz reflective spectroscopic focal-plane imaging system [J]. *Opt. Express*, 2006, **14**(20): 9130~9141
- 15 Wang Shaohong, B. Ferguson, Zhang Cunlin *et al.*. Terahertz computer tomography[J]. *Acta Physica Sinica*, 2003, **52**(1): 120~124
王少宏, B. Ferguson, 张存林等. Terahertz波计算机辅助三维层析成像技术[J]. 物理学报, 2003, **52**(1): 120~124
- 16 Institute for the Control of Agrochemicals, Ministry of Agriculture. New Handbook of Agrochemicals [M]. Beijing: Chinese Agriculture Press, 1998. 174~781
农业部农药检定所. 新编农药手册[M]. 北京: 中国农业出版社, 1998. 174~781
- 17 T. Kurabayashi, Li Zhen, P. Pllitka *et al.*. Sub-terahertz imaging for construction materials [C]. IRMMW-THz, 2008. 1249