

# 纳米增强激光诱导击穿光谱的苹果表面农药残留检测

赵贤德<sup>1,2</sup>, 董大明<sup>1,2\*</sup>, 矫雷子<sup>1,2</sup>, 田宏武<sup>1,2</sup>, 邢振<sup>1,2</sup>

1. 北京农业智能装备技术研究中心, 北京 100097

2. 北京市农林科学院, 北京 100097

**摘要** 水果表面的农药残留严重危害身体健康, 而常规检测方法需要采样处理, 耗时、费力。激光诱导击穿光谱技术具有多元素分析和原位测量的能力, 在水果表面农药残留检测方面潜力巨大。但是较差的检测灵敏度, 限制了此技术在水果表面微量有害元素检测方面的应用。提高激光诱导击穿光谱系统的检测能力是目前的研究热点领域, 研究了纳米粒子表面增强技术对苹果表面残留的毒死蜱农药的激光诱导击穿光谱信号的增强效果。通过在被测样品表面涂抹币族金属纳米粒子, 然后利用激光诱导击穿光谱激发样品表面, 对诱导出的原子发射光谱信号进行测量, 实验结果表明, 苹果表面涂抹金属纳米粒子后毒死蜱农药中磷元素的特征峰有4倍的增强。此方法的应用对提高果蔬表面微量有害元素的检测能力具有重要意义。然后我们对币族金属纳米粒子的增强效果进行了优化。研究了金纳米粒子和银纳米粒子的增强能力, 同时对纳米粒子的粒径的增强效果进行了比较, 通过对20 nm的金纳米粒子、20 nm的银纳米粒子和80 nm的银纳米粒子的增强效果比较, 发现80 nm的银纳米粒子对苹果表面毒死蜱农药光谱的增强效果最好。研究了信号采集延时时间对光谱信噪比的影响, 确定了0.2  $\mu\text{s}$ 的延时时间可以获得较为理想的信噪比。在以上研究的基础上, 采用最优的实验参数(80 nm银粒子增强、0.2  $\mu\text{s}$ 的延时时间), 以毒死蜱中磷元素在213.62, 214.91, 253.56和255.33 nm处的特征峰峰强作为依据, 对苹果表面残留的毒死蜱农药进行了定量分析。分别采集了毒死蜱残留浓度分别为30, 20, 15, 12, 10和6  $\mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的苹果表面的LIBS光谱, 然后分别利用磷元素的四个特征峰峰强进行了定量拟合, 结果发现LIBS对残留的毒死蜱具有很好的定量预测能力,  $R^2$ 在0.89以上。根据定量拟合曲线, 探讨了纳米增强LIBS的检测限, 计算得到, 利用纳米增强LIBS技术测量苹果表面的毒死蜱农药最低可以做到1.61  $\mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的检测限。研究证明了金属纳米粒显著提高了LIBS对苹果表面农药残留的检测灵敏度。

**关键词** 激光诱导击穿光谱; 纳米增强; 农残; 苹果

**中图分类号:** O657.3   **文献标识码:** A   **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2019)07-2210-07

## 引言

随着农业的快速发展, 越来越多的农药被用于农业生产的各个环节。农药的不合理使用导致了果蔬表面有害元素严重超标, 果蔬表面有害元素滞留成为了人们健康的隐形杀手。因此, 农药残留的快速检测方法研究已成为热点。

传统的农药残留的检测方法有液相色谱-质谱法<sup>[1]</sup>、高效液相色谱法<sup>[2]</sup>、荧光偏振免疫法<sup>[3]</sup>、酶抑制法<sup>[4]</sup>等, 但 these 方法不能实时检测, 并且过程复杂, 检测时间长<sup>[5]</sup>。而激光诱导击穿光谱(LIBS)以其检测速度快, 不需要制样, 能够

实时检测等优点已被应用于农药残留的检测<sup>[6-8]</sup>。我们研究团队已经建立了利用LIBS技术定量分析苹果表面毒死蜱残留的方法<sup>[9]</sup>。但是, 因检测灵敏度差限制了其在农残检测领域的进一步应用。一些学者尝试利用多脉冲<sup>[10]</sup>、双脉冲<sup>[11]</sup>、惰性气体<sup>[12]</sup>、磁约束<sup>[13]</sup>、空间约束<sup>[14]</sup>、金属纳米粒子增强<sup>[15-18]</sup>等方法来提高LIBS检测的灵敏度。就金属纳米粒子增强方面而言, Rusak<sup>[17]</sup>等将拉曼基体用于金属(铜)和非金属(氟)的LIBS信号增强, 结果表明, SE-LIBS可以将铜在324.7 nm处的谱线的信噪比提高3.5倍; 而且, SE-LIBS可以明显的观测到0.1%氟的水溶液中氟在685.6 nm的特征峰。Giacomo<sup>[16, 18]</sup>的团队深入的研究了金属纳米粒子

收稿日期: 2018-06-11, 修订日期: 2018-10-15

基金项目: 国家重点研发计划项目(2017YFD0801201)和国家自然科学基金项目(31622040, 31600417)资助

作者简介: 赵贤德, 1984年生, 北京农业智能装备技术研究中心助理研究员   e-mail: zhaoxd@nrcita.org.cn

\* 通讯联系人   e-mail: dongdm@nrcita.org.cn

对 LIBS 光谱的增强作用, 他们发现金属纳米颗粒对导体的 LIBS 信号可以增强 1~2 个数量级。OHTA<sup>[15]</sup> 等利用增强 LIBS 分析植物叶片中的营养元素, 结果表明涂有金属纳米粒子的发射谱线强度明显强于没有涂抹金属纳米粒子的。

基于我们以前的研究进行更深入的探索, 主要是: (1) 金属纳米粒子对果蔬表面微量有害元素的 LIBS 光谱的增强作用; (2) 金属纳米粒子对 LIBS 光谱检测灵敏度的改善。

## 1 实验部分

### 1.1 样品准备

毒死蜱: 毒死蜱的化学名是 O,O-二乙基-O-3,5,6-三氯-2-吡啶基硫逐磷酸酯, 分子式是  $C_9H_{11}Cl_3NO_5PS$ 。我们使用的是美国陶氏益农公司的有效成分为  $480\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  的毒死蜱样品。将毒死蜱溶解在去离子水中, 分别制备成 1:2 000, 1:3 000, 1:4 000, 1:5 000, 1:6 000 和 1:10 000 共 6 种不同浓度的毒死蜱溶液。

金属纳米粒子: 实验用的 20 nm 金粒子、20 nm 银粒子

和 80 nm 银粒子都购于上海起发实验试剂有限公司, 三种粒子的浓度分别为  $7.0\times 10^{11}$ ,  $7.0\times 10^{10}$  和  $1.1\times 10^9\text{ mL}^{-1}$ 。

苹果: 苹果是从北京果香四溢水果超市购买的当天采摘的红富士苹果, 选取没有损伤和缺陷、大小均匀、成熟度一致的苹果作为实验样品。用清水清洗苹果表面后, 将苹果切成大小约  $4\text{ cm}^2$ , 重量约 20 g 的小块。

### 1.2 仪器及参数

实验装置如图 1 所示, 系统由激光器、光谱仪、三维精密移动平台、信号延时器组成。激光器为镭宝公司 (Beamtech) 生产的 Dawa Series Q-Switched Nd:YAG Laser System 激光器, 型号为 Dawa-200。基频光波长为 1 064 nm, 脉冲激光输出的最大能量为 200 mJ, 激光器的脉冲最高重复频率为 20 Hz, 脉冲宽度为 3~5 ns。激光器输出的激光被反光镜反射后, 经聚焦透镜聚焦到样品表面。激光诱导产生的等离子光信号被集入光纤, 并传导至光谱仪。光谱仪采用的是 Ocean Optics 公司的 HR2000+, 光谱范围为 200~1 100 nm, 分辨率为 0.2 nm, 信噪比为 250:1。

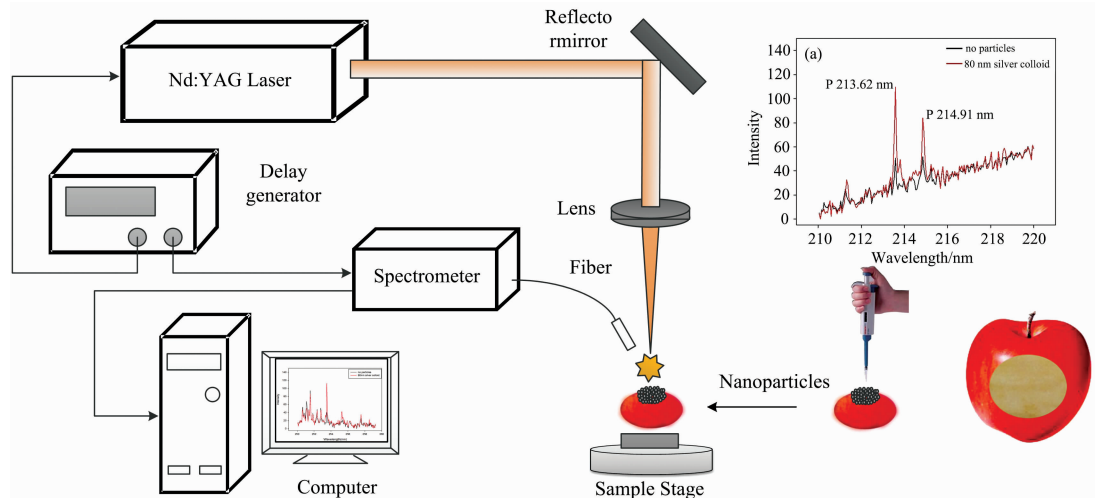


图 1 LIBS 测量系统

Fig. 1 LIBS measurement system

实验设置: 激光器输出功率 160 mJ, 光谱范围 200~1 000 nm, 积分时间 2 ms。延时时间  $0.2\text{ }\mu\text{s}$  (在延时对 LIBS 信号影响部分我们设置延时时间分别为 0, 0.2, 0.4, 0.8 和  $2\text{ }\mu\text{s}$ )。

### 1.3 方法

实验过程: 用移液器取  $20\text{ }\mu\text{l}$  的毒死蜱溶液滴到苹果样品的表皮, 分布在一个  $4\text{ mm}\times 4\text{ mm}$  的范围内, 等溶液刚干的时候再取  $20\text{ }\mu\text{L}$  的金属纳米粒子滴到毒死蜱残留的苹果样品上面。分别制备成滴有 80 nm 银粒子的 1:2 000, 1:3 000, 1:4 000, 1:5 000, 1:6 000 和 1:10 000 毒死蜱残留的苹果样品, 滴有 20 nm 银粒子的 1:2 000 毒死蜱残留的苹果样品和滴有 20 nm 金粒子的 1:2 000 毒死蜱残留的苹果样品。然后计算毒死蜱在苹果表面的残留浓度, 1:2 000 的  $20\text{ }\mu\text{L}$  的毒死蜱溶液滴到苹果表面后的单位面积浓度约为  $30\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。同样, 1:3 000, 1:4 000, 1:5 000,

1:6 000 和 1:10 000 的毒死蜱残留的浓度分别为 20, 15, 12, 10 和  $6\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。

数据预处理: 每组样品采样 10 组数据, 分别去掉每组中最大和最小的数据, 然后对剩下的 8 组数据进行平均以减小误差。在进行数据分析前先对光谱进行基线校正, 以获得相同的基线。

## 2 结果与讨论

### 2.1 苹果表面扫描电镜成像

为了解苹果表面的农药残留和银纳米粒子分布情况, 我们采集了苹果表面的图像。图 2(a) 是苹果表面涂有毒死蜱和 80 nm 银纳米颗粒以后的 RGB 图像, 比例尺为 3 mm, 此时能看到农药和银纳米颗粒干燥以后形成的痕迹, 呈现不规则的圆形, 分布在苹果表面。LIBS 测量时, 在圆斑范围内随机

取 10 个点测量, 激光击打的光斑大小为  $100\ \mu\text{m}$ , 为了看清激光在苹果表面的击打情况, 选择  $300\ \mu\text{m}$  的比例尺, 对激光击打过的苹果表面做  $10\ \text{kV}$  电镜扫描, 扫描电镜图像如图 2(b) 所示, 以背散射 Full 模式成像, 图像中包含 80% 的样品成分信息和 20% 的形貌信息。在背散射图像下, 成像亮(白)的区域往往代表此处成分以重元素为主, 成像暗(黑)的区域往往代表此处成分含以轻元素为主。

图 2(b) 中可以看到, 激光并没有把苹果表皮打穿, 只是在表面留下了烧蚀痕迹, 但是大部分毒死蜥农药和银纳米粒子在激光击打的过程中已经被打飞, 只是在激光斑点的周围还残留部分白色的银纳米粒子, 说明采集到的 LIBS 光谱主要包含苹果表面的农药等成分信息, 不包含表皮内部的果肉成分信息。

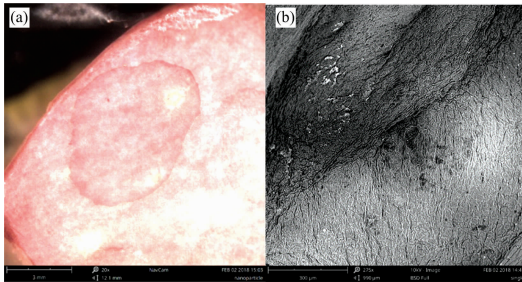


图 2 苹果的表面图像

- (a): 涂抹有 80 nm 银纳米颗粒的苹果表面 RGB 图像;  
(b): 被 LIBS 激光器击打以后的苹果表面扫描电镜图像

Fig. 2 The image of apple epidermis

(a): RGB image of apple epidermis coated with 80 nm silver nanoparticles; (b): Scanning electron microscopic image of apple epidermis after laser ablation

## 2.2 纳米粒子对农药 LIBS 光谱的增强

我们对纳米增强的 LIBS 信号与未进行增强的 LIBS 光谱进行了对比, 图 3 所示的是 P 元素的光谱特征, 其中黑线是只有 1:2 000 毒死蜥残留的苹果样品的的光谱, 红线是涂抹了 80 nm 银粒子的 1:2 000 的毒死蜥残留的苹果样品。从图 3 中可以看出, 1:2 000 的毒死蜥残留的苹果样品的 LIBS 黑线光谱在 213.62, 214.91 和 253.56 nm 处的特征峰强度非常微弱, 在 255.33 nm 处几乎已经看不到特征峰。涂有 80 nm 银纳米粒子的 1:2 000 的毒死蜥残留的苹果样品的 LIBS 红线光谱在 213.62, 214.91 和 253.56 nm 处有了显著的增强, 其强度大约是未涂抹纳米粒子样品的 4 倍。在 255.33 nm 处也能清楚地观察到 P 元素的特征峰。可见, 纳米粒子对 LIBS 光谱有显著的增强效果。

在我们以前的研究中, 高浓度毒死蜥(1:100)残留的苹果样品中能够观测到 Cl 元素在 837.59 nm 处的特征峰。而在 1:2 000 的毒死蜥残留的苹果样品中未观察到 Cl 元素的特征峰, 即使涂抹了 80 nm 银粒子的样本也未观测到 Cl 元素的特征峰。这可能是由于在苹果表面, 毒死蜥中的 Cl 元素相对于 P 元素更难产生跃迁。

为了探索金属纳米粒子对 LIBS 光谱的增强效果, 我们研究了延时和纳米粒子的材料、粒径对 LIBS 光谱的影响,

从而选择最优实验参数, 以获得最优检测限。

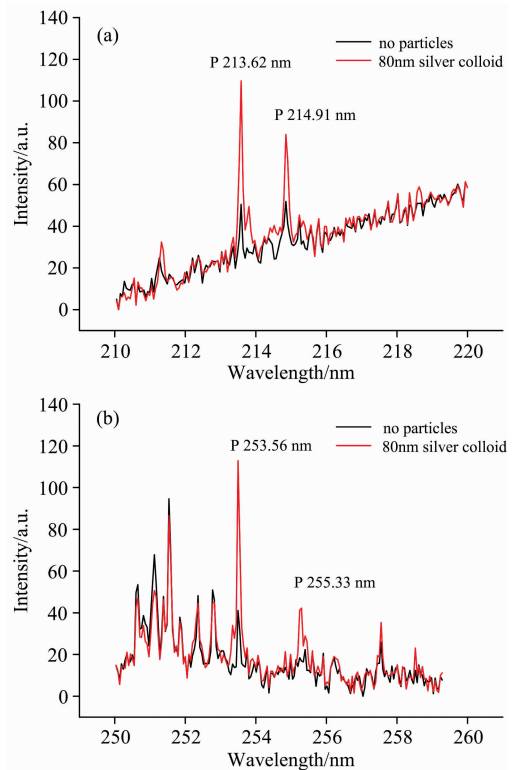


图 3 纳米粒子对毒死蜥中 P 元素的 LIBS 信号增强

- (a): P 元素在 213.62 和 214.91 nm 的谱峰  
(b): P 元素在 253.56 和 255.33 nm 的谱峰

Fig. 3 Signal enhancement of P element in chlorpyrifos by nanoparticles

- (a): Spectral peaks at 213.62 and 214.91 nm;  
(b): Spectral peaks at 253.56 and 255.33 nm

## 2.3 不同材料、粒径的纳米粒子对 LIBS 信号的增强效果

图 4 所示的是分别涂抹不同金属纳米材料和不同粒径纳米粒子的 1:2 000 的毒死蜥残留的苹果样品的 LIBS 光谱。其中, 黑色线是具有 1:2 000 的毒死蜥残留的苹果样品的 LIBS 光谱; 粉红色线是涂抹了 20 nm 金粒子的 1:2 000 的毒死蜥残留的苹果样品的 LIBS 光谱; 蓝色线是涂抹了 20 nm 银粒子的 1:2 000 的毒死蜥残留的苹果样品的 LIBS 光谱; 红色线是涂抹了 80 nm 银粒子的 1:2 000 的毒死蜥残留的苹果样品的 LIBS 光谱。

由图 4 中可以看出, 在 213.62, 214.91 和 253.56 nm 处, 涂抹了纳米粒子的毒死蜥残留的苹果样品的 LIBS 光谱强度具有明显的增强, 而且 80 nm 银粒子的增强效果最好。比较粉红色线和蓝色线, 可以看出涂有不同金属纳米材料的毒死蜥残留苹果样品的 LIBS 光谱存在着明显的差异, 银纳米粒子的增强效果要强于金纳米粒子。比较红色线和蓝色线, 可以看出涂有不同粒径的银纳米粒子的毒死蜥残留苹果样品的 LIBS 光谱也存在着显著差异, 80 nm 的银粒子的增强效果要明显强于 20 nm。在 255.33 nm 处, 我们可以观察到分别涂有 20 nm 金粒子、20 nm 银粒子和 80 nm 银粒子的毒死蜥残留苹果样品的 LIBS 光谱都有明显的增强, 但是增

强效果没有显著的差异。除此之外,图 4(a)中 A, B 和 C 三个波峰处也有显著增强,这可能是来源于苹果表皮或者空气中的元素,在本研究中不做讨论。由以上分析可以看出,80 nm 银粒子增强效果最优。

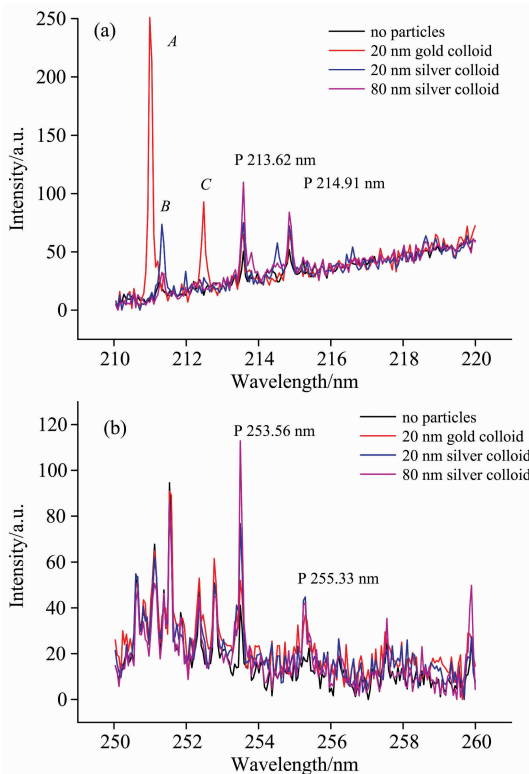


图 4 不同粒径和种类的纳米粒子对毒死蜇中 P 元素的增强效果

- (a): P 元素在 213.62 和 214.91 nm 的谱峰;  
(b): P 元素在 253.56 和 255.33 nm 的谱峰

Fig. 4 Signal enhancement of P element in chlorpyrifos by noble metal nanoparticles with different sizes

- (a): Spectral peaks at 213.62 and 214.91 nm;  
(b): Spectral peaks at 253.56 and 255.33 nm

## 2.4 延时对 LIBS 光谱的影响

根据 LIBS 原理,激光打在样本上以后,瞬时内以韧致辐射为主,同时有样本发热的辐射以及大量的激光在样本表面的反射光。等离子体发射的原子光谱被淹没在热辐射等背景噪声信号中,表现为光谱背景噪声很强,光谱基线整体抬高,趋于连续谱。随着等离子体的能量降低,韧致辐射和热辐射越来越弱,而等离子体元素发射的原子光谱信号相对变得越来越强,表现为各个波长的特征尖峰。因此 LIBS 系统对光谱采集时机要求严格,延时时间太短,光谱信噪比太低,很多有用信号淹没在背景噪声里,而延时时间太长的话,等离子体的发射谱消逝殆尽,也将造成信噪比降低。选择多长的延时需要根据样本种类、样品性状、激发光能量等综合考虑,合适的延时时间,可以提高有用信号信噪比。

图 5 所示是涂有 80 nm 银粒子的 1 : 2 000 的毒死蜇残留苹果样品在不同延时时间下的 LIBS 光谱,从图中可以看

出,延时越长背景越低,但是当延时大于 0.4  $\mu\text{s}$  时,几乎已经观测不到 P 元素的特征峰了。虽然 0 和 0.2  $\mu\text{s}$  时,LIBS 光谱的背景相对较高,但是 P 元素的特征峰也相对较强。当延时时间为 0.2  $\mu\text{s}$  时,P 元素的特征峰强度最强。从以上分析可以看出,0.2  $\mu\text{s}$  的延时间在本次试验中能够获得最优的增强效果。

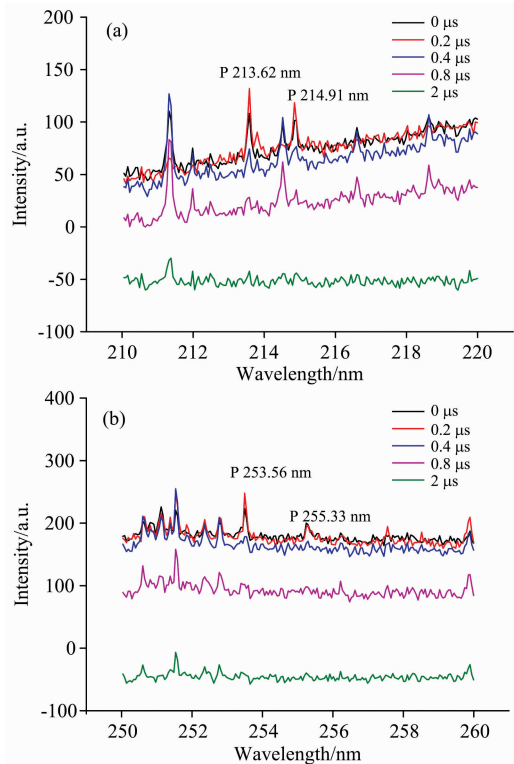


图 5 不同延时时间采集的毒死蜇 LIBS 光谱

- (a): P 元素在 213.62 和 214.91 nm 的 LIBS 光谱;  
(b): P 元素在 253.56 和 255.33 nm 的 LIBS 光谱

Fig. 5 LIBS spectra of chlorpyrifos collected at different delay time

- (a): Spectral peaks of P element at 213.62 and 214.91 nm;  
(b): Spectral peaks of P element at 253.56 and 255.33 nm

## 2.5 定量化分析与检测限讨论

由以上分析可以看出,不同实验参数(延时和金属纳米粒子的材料、粒径)对 LIBS 光谱的增强影响很大。我们选择 80 nm 银粒子进行 LIBS 光谱增强的定量化检测探索,延时时间选择 0.2  $\mu\text{s}$ 。

我们定量化的分析了毒死蜇的光谱强度与浓度的关系。我们利用 P 元素在 213.62, 214.91, 253.56 和 255.33 nm 的特征峰的峰强,对浓度分别为 1 : 2 000, 1 : 3 000, 1 : 4 000, 1 : 5 000, 1 : 6 000 和 1 : 10 000 (苹果表面残留的浓度分别为 30, 20, 15, 12, 10 和 6  $\mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) 的毒死蜇进行了定量化曲线拟合。如图 6 所示,光谱特征峰的强度随农药浓度的增加而增强。

为了探索金属纳米粒子对水果表面农药残留定量化检测的能力的提升,我们分别计算了毒死蜇中 P 元素在各峰位的检测限。计算公式采用的是  $3\sigma/k$ ,其中  $\sigma$  是背景光谱的标准

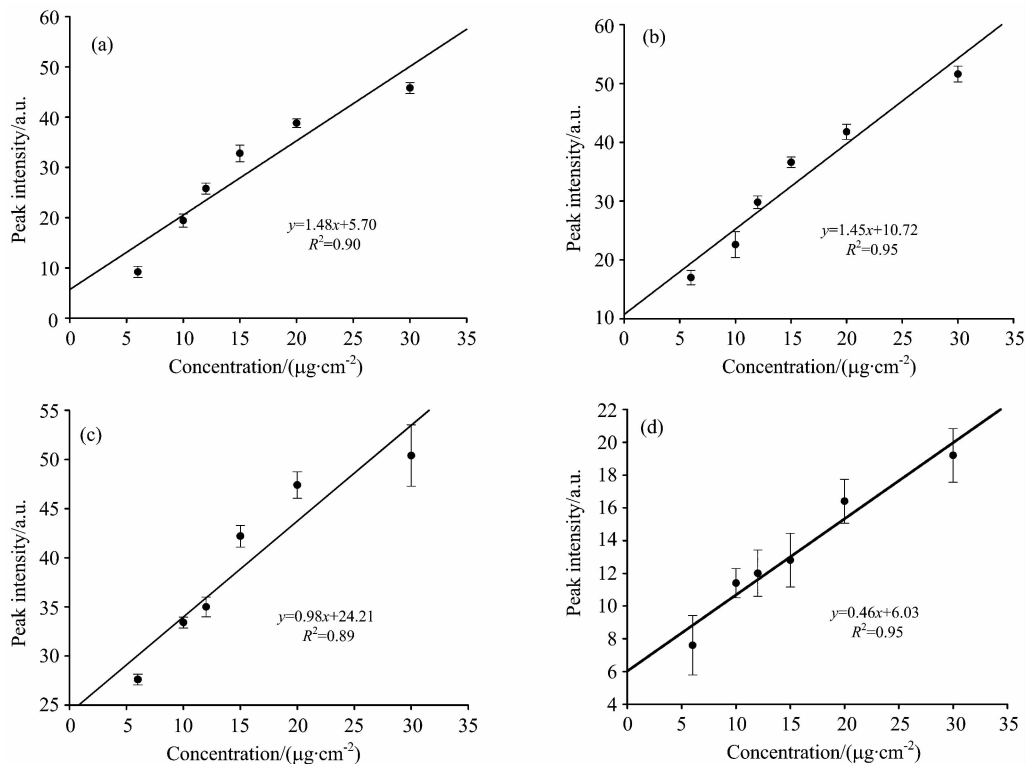


图 6 P 元素在四个特征峰处的强度回归曲线

(a): P 元素在 213.62 nm 的回归曲线; (b): P 元素在 214.91 nm 的回归曲线;  
(c): P 元素在 253.56 nm 的回归曲线; (d): P 元素在 255.33 nm 的回归曲线

Fig. 6 Intensity regression curves of P element at four characteristic peaks

(a): Peak at 213.62 nm; (b): Peak at 214.91 nm

(c): Peak at 253.56 nm; (d): Peak at 255.33 nm

差,  $k$  是量化曲线的斜率。利用四个峰强计算出的检测限如表 1 所示。可以看出, 利用纳米增强 LIBS 技术测量苹果表面的毒死蜇农药最低可以做到  $1.61 \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$  的检测限。

表 1 毒死蜇根据 P 元素在四个谱峰的检测限

Table 1 The detection limits of chlorpyrifos at four peaks of P element

| Wavelength      | LODs of NELIBS/ $(\mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2})$ |
|-----------------|--|
| P I (213.62 nm) | 3.52   |
| P I (214.91 nm) | 2.75   |
| P I (253.56 nm) | 1.61   |
| P I (255.33 nm) | 5.93   |

由以上分析可以得出, 金属纳米粒子增强使得 LIBS 的检测灵敏度有了很大的改善, 对农药残留的测量可以实现极低的检测限。这将为 LIBS 在水果表面微量有害元素检测方面发挥重要作用。

### 3 结论

进行了金属纳米粒子的增强激光诱导击穿光谱的苹果表面毒死蜇农药残留的检测方法的研究。通过在毒死蜇农药残留的苹果表面涂抹币族金属纳米粒子的方式证明了币族金属纳米粒子对 LIBS 光谱的增强作用。还证明了不同金属材料、不同粒径的纳米粒子对农药 LIBS 光谱的增强存在着显著差异。不同的延时时间也会影响金属纳米粒子对 LIBS 光谱的增强效果, 通过比较分析, 我们发现采用 80 nm 银纳米粒子增强和  $0.2 \mu\text{s}$  的延时时间能够得到较为理想的效果。最后, 我们在最优实验参数的情况下探索了农药 LIBS 方法的量化检测, 结果证明农药 LIBS 光谱的检测限能够低到  $1.61 \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。本研究对果蔬农药残留检测技术的发展具有重要意义, 将为果蔬表面微量有害元素的快速量化检测提供新的研究方法和技术手段。

### References

- [1] Grimalt S, Pozo ó J, Sancho J V, et al. Anal. Chem., 2007, 79: 2833.  
[2] He L, Luo X, Xie H, et al. Anal. Chim. Acta, 2009, 655: 52.



- [ 3 ] Kolosova A Y, Park J, Eremin S A, et al. *J. Agr. Food Chem.*, 2003, 51: 1107.
- [ 4 ] Walz I, Schwack W. *J. Agr. Food Chem.*, 2007, 55: 10563.
- [ 5 ] Li J, Xue L, Liu M, et al. *Chin. Opt. Lett.*, 2010, 8: 1050.
- [ 6 ] Ma F, Dong D. *Food Anal. Method*, 2014, 7: 1858.
- [ 7 ] Kim G, Kwak J, Choi J, et al. *J. Agr. Food Chem.*, 2012, 60: 718.
- [ 8 ] Multari R A, Cremers D A, Scott T, et al. *J. Agr. Food Chem.*, 2013, 61: 2348.
- [ 9 ] Du X, Dong D, Zhao X, et al. *Rsc. Adv.*, 2015, 5: 79956.
- [10] Jedlinski N, Galbacs G. *Microchem. J.*, 2011, 97: 255.
- [11] Babushok V I, DeLucia F C, Gottfried J L, et al. *Spectrochimica Acta Part B Atomic Spectroscopy*, 2006, 61: 999.
- [12] Effenberger Jr A J, Scott J R. *Sensors-Basel*, 2010, 10: 4907.
- [13] Hao Z, Guo L, Li C, et al. *J. Anal. Atom. Spectrom.*, 2014, 29: 2309.
- [14] Popov A M, Colao F, Fantoni R. *J. Anal. Atom. Spectrom.*, 2009, 24: 602.
- [15] Ohta T, Ito M, Kotani T, et al. *Appl. Spectrosc.*, 2009, 63: 555.
- [16] De Giacomo A, Gaudiuso R, Koral C, et al. *Anal. Chem.*, 2013, 85: 10180.
- [17] Rusak D A, Anthony T P, Bell Z T. *Rev. Sci. Instrum.*, 2015, 86: 116106.
- [18] De Giacomo A, Gaudiuso R, Koral C, et al. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2014, 98: 19.

## Detection of Pesticide Residues on Apple Based on Nanoparticle-Enhanced Laser-Induced Breakdown Spectroscopy

ZHAO Xian-de<sup>1,2</sup>, DONG Da-ming<sup>1,2\*</sup>, JIAO Lei-zi<sup>1,2</sup>, TIAN Hong-wu<sup>1,2</sup>, XING Zhen<sup>1,2</sup>

1. Beijing Research Center of Intelligent Equipment for Agriculture, Beijing 100097, China

2. Beijing Academy of Agriculture and Forestry Sciences, Beijing 100097, China

**Abstract** Pesticide residues on fruit surface are seriously harmful to human health. The conventional detection methods need sampling and processing, which are time-consuming and laborious. Laser induced breakdown spectroscopy has the ability of multi-element analysis and in situ measurement, and has great potential in the detection of pesticide residues on fruits. However, poor detection sensitivity limits the application of this technology to the detection of trace harmful elements on the surface of fruits. Improving the detection ability of laser induced breakdown spectroscopy is a hot research area. The enhancement effect of nanoparticle surface enhanced technology on the LIBS of chlorpyrifos residues on apple surface was studied in this paper. The metal nanoparticles were applied on the surface of the tested samples, and the induced atomic emission spectra were measured by laser induced breakdown spectroscopy. Through the study, it was found that the enhancement method of the metal nanoparticles can enhance the spectral peak intensity of the pesticide residue on the apple surface. The experimental results showed that the characteristic peak of phosphorus in the pesticide of chlorpyrifos increased by 5 times after the apple surface was applied metal nanoparticles. The application of this method is of great significance to the improvement of detection ability of trace harmful elements on the surface of fruits and vegetables. We then optimized the enhancement effect of metal nanoparticles. The enhancement ability of gold nanoparticles and silver nanoparticles, and the effect of particle size on the enhancement effect were studied. By comparing the enhancement effect of 20 nm gold nanoparticles, 20 nm silver nanoparticles and 80 nm silver nanoparticles, it was found that the enhanced effect of 80 nm silver nanoparticles on the pesticide spectrum of chlorpyrifos on the apple surface was the best. The effect of signal acquisition delay time on spectral signal-to-noise ratio (SNR) of laser induced breakdown spectroscopy system was studied, and it was found that the delay time of 0.2  $\mu\text{s}$  can achieve an ideal signal-to-noise ratio. On the basis of the above study, using the optimal experimental parameters (80nm silver particles and 0.2  $\mu\text{s}$  delay time), the quantitative analysis of chlorpyrifos residues on the surface of Apple was carried out by using the peak intensity of phosphorus in chlorpyrifos at 213.62, 214.91, 253.56 and 255.33 nm. The LIBS spectra of chlorpyrifos residues at concentrations of 30, 20, 15, 12, 10, 6  $\mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$  were collected respectively. Then, the four characteristic peaks of phosphorus were used to quantify the curve fitting. It was found that LIBS had good quantitative predictive ability for residual chlorpyrifos, and the  $R^2$  was above 0.89. According to the quantitative fitting curve, we discussed the detection limit of nanoparticle-enhanced LIBS. It was found that the detection limit of chlorpyrifos on the apple surface can be as low as 1.61  $\mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$ . This study proved that metal nanoparticles can significantly improve the sensitivity of LIBS to pesticide residues on apple surface.

**Keywords** Laser-induced breakdown; Pesticide residues; Nanoparticle enhancement; Apple

\* Corresponding author

(Received Jun. 11, 2018; accepted Oct. 15, 2018)

## 《光谱学与光谱分析》投稿简则

《光谱学与光谱分析》是由中国科协主管,中国光学学会主办,钢铁研究总院、中国科学院物理研究所、北京大学、清华大学共同承办的专业学术期刊。国内外公开发行人,从 2004 年起为月刊,大 16 开本,2019 年仍为月刊,每期 332 页。《光谱学与光谱分析》主要报道我国光谱学与光谱分析领域内具有创新性科研成果,及时反映国内外光谱学与光谱分析的进展和动态;发现并培育人才;推动和促进光谱学与光谱分析的发展。为科教兴国服务。读者对象为从事光谱学与光谱分析的科研人员、教学人员、分析测试人员和科研管理干部。

### 栏目设置和要求

1. 研究报告 要求具有创新性的研究成果,一般文章以 8000 字(包括图表、参考文献、作者姓名、单位和中文、英文摘要,下同)为宜。
2. 研究简报 要求在前人研究的基础上有重大改进或阶段性研究成果,一般不超过 5000 字。
3. 评述与进展 要求评述国内外本专业的发展前沿和进展动态,一般不超过 10000 字。
4. 新仪器装置 要求介绍新型光谱仪器的研制、开发、使用性能和应用,一般不超过 5000 字。
5. 来稿摘登 要求测试手段及方法有改进并有应用交流价值,一般以 3000~4000 字为宜。

### 稿件要求

1. 投稿者请经本刊编委(或历届编委)一人或本专业知名专家推荐,并附单位保密审查意见及作者署名顺序,主要作者介绍。文章有重大经济效益或有创新者,请说明,同时注明受国家级基金或国家自然科学基金资助情况。
2. 来稿要观点明确、数据真实可靠、层次分明、言简意明、重点突出。来稿必须是网上在线投稿(含各种符号和外文字母大写、小写、正体、斜体;希腊字母、拉丁字母;上角、下角标位置应标清楚)。中文摘要以 800 字为宜,英文摘要(建议经专业英语翻译机构润色)与中文摘要要对照;另附关键词。要求来稿应达到“齐、清、定”,中文、英文文字通顺,方可接受送审。
3. 为了进一步统一和完善投稿方式、缩短论文发表周期,本刊只接收网上在线投稿,不接收以邮寄方式或 e-mail 方式的投稿,严禁“一稿多投”,对侵权、抄袭、剽窃等学术不端行为,一经发现,取消三年投稿资格。
4. 文中插图要求完整,图中坐标、线条、单位、符号、图注等应标注准确、完整。如作者特殊要求需出彩色插图者,必须在投稿时事先加以说明,并承担另加的彩印费用。图幅大小:单栏图 7.5cm(宽)×6cm(高);双栏图:14cm(宽)×6cm(高);图中数字、图题、表题全部用中文、英文对照,图中数字、中文、英文全用 6 号字。电子文档中除实物图外,曲线图要用 Matlab, Excel, Visio 或 Origin 等软件制作,稿件中图片的原图并转成相应(可编辑)的文件格式(.fig, .xls, .vsd, .opj),非“.jpg”格式的文档,随电子版修改稿一同发送到本刊的修改稿专用邮箱。
5. 文中出现的单位必须按“中华人民共和国计量标准”及有关 GB 标准规定缮写。物理量符号一律用斜体,单位符号和词头用正体字母。
6. 名词术语,请参照全国科学技术名词规定缮写。
7. 参考文献,采用顺序编码制,只列主要文献;以 15~20 条为宜。内部资料、私人通讯、未经公开发表的一律不能引用。日文、俄文等非英文文献,请用英文表述;中文文献和中文图书采用中、英文对照表述,文献缮写格式请参照本刊。
8. 请在投稿第一页左下角写明投稿联系人的电话和两个 e-mail,以便及时联系。

### 稿件处理

1. 自收到稿件之日起,一个月内作者会收到编辑部的稿件处理意见。请根据录用通知中所提出的要求认真修改,希望修改稿在 30 天内寄回编辑部,并作为作者最终定稿(当作者接到校样时,以此修改稿为准进行校对,请勿再做大的改动),若二个月内编辑部没收到修改稿,将视为自行撤稿处理。
2. 有重大创新并有基金资助者可优先发表;不录用的稿件,编辑部将尽快通知作者,底稿一律不退,请自留底稿。
3. 来稿一经发表将酌致稿酬并送样刊 2 册。
4. 遵照《中华人民共和国著作权法》,投稿作者须明确表示,该文版权(含各种媒体的版权)授权给《光谱学与光谱分析》期刊社。国内外各大文献检索系统摘录本刊刊出的论文;凡不同意被检索刊物无稿酬摘引者,请在投稿时事先声明,否则,本刊一律认为已获作者授权认可。
5. 修改稿请寄:100081 北京市海淀区学院南路 76 号(南院西北门),《光谱学与光谱分析》期刊社(收)  
电话:010-62182998 或 62181070 传真:010-62181070  
e-mail: chngpxygpfx@vip.sina.com; 修改稿专用邮箱: gp2008@vip.sina.com 网址: http://www.gpxygpfx.com