

基于表面增强拉曼光谱及密度泛函理论的农药毒死蜱检测研究

谈爱玲¹, 赵荣¹, 孙嘉林¹, 王鑫蕊¹, 赵勇^{2*}

1. 燕山大学信息科学与工程学院, 河北省特种光纤与光纤传感重点实验室, 河北 秦皇岛 066004
2. 燕山大学电气工程学院, 河北省测试计量技术及仪器重点实验室, 河北 秦皇岛 066004

摘要 毒死蜱作为一种广谱高效有机磷杀虫剂, 在农业等领域被广泛使用。但是, 环境毒理学研究发现, 毒死蜱可直接施于土壤中, 与土壤颗粒牢固结合, 几乎不会迁移或挥发, 而且水溶性低, 容易造成药物残留, 影响着农副产品食用的安全性, 对生态环境具有潜在的危险性, 许多国家对毒死蜱在农产品中的残留量有严格的规定。因此, 检测毒死蜱残留的生态风险问题是当务之急。表面增强拉曼光谱(SERS)技术具有快捷、高效、灵敏度高优势, 已经成为光谱检测领域的热点研究技术; 密度泛函理论被广泛用于分子结构与性质的理论模拟计算及光谱分析。基于表面增强拉曼光谱和密度泛函理论对杀虫剂毒死蜱的拉曼和表面增强拉曼光谱进行理论研究。首先, 利用 GaussView5.0 对毒死蜱分子及加入银团簇基底的分子结构进行构型。其次, 对毒死蜱分子采用 6-31G 基组, 并基于密度泛函理论进行结构优化, 利用 Gaussian09 模拟计算出其拉曼及表面增强拉曼光谱, 并确定拉曼光谱和 SERS 光谱峰值归属。最后, 从频移量角度分析银团簇 Ag₂ 和 Ag₃ 对毒死蜱拉曼光谱的增强效应, 并进行频移量大小对比。研究发现, 在两种尺寸银团簇作用下, 拉曼光谱在 326, 463, 741, 781, 1 068, 1 294, 1 435 和 1 602 cm⁻¹ 波数处的特征峰强度均有明显的增强, 且随着银团簇结构尺寸增大, 拉曼信号增强效果更为明显; 在不同银团簇增强作用下, 一些特征峰发生偏移, 其频移量与银团簇结构相关联, 在 Ag₂ 和 Ag₃ 银团簇增强下, 表面增强拉曼光谱在 463, 741~781 cm⁻¹ 波数处均产生了较大的频移, 其余特征峰波数处频移量较小, 均在 20 cm⁻¹ 以下, 毒死蜱分子分别与 Ag₂ 和 Ag₃ 入侵后的表面增强拉曼光谱进行对比, 频移方向有很好的一致性。该研究结果为表面增强拉曼光谱技术在农药残留检测领域的应用提供了理论依据。

关键词 拉曼光谱; 表面增强拉曼光谱; 密度泛函理论; 银团簇; 毒死蜱

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2021)11-3462-06

引言

毒死蜱英文通用名称 chlorpyrifos, 又称为氯吡硫磷, 乐斯本, 白蚁清, 化学名称为 O,O-二乙基-O-3,5,6-三氯-2-吡啶基硫逐磷酸酯, 分子量 350.59, 是乙酰胆碱酯酶抑制剂, 属硫代磷酸酯类杀虫剂^[1]。其分子式为 C₉H₁₁Cl₃NO₃PS, 结构式如图 1 所示。

杀虫剂毒死蜱被广泛应用于防治水稻、果蔬、茶等作物害虫, 提高农业产量, 但过量使用杀虫剂会造成许多潜在的危害^[2], 滥用农药污染环境, 且危害人类健康。因此, 建立高效、快速、准确地检测农副产品中农药残留的方法迫在眉睫。目前国内外农药残留检测方法主要包括免疫分析法^[3-4],

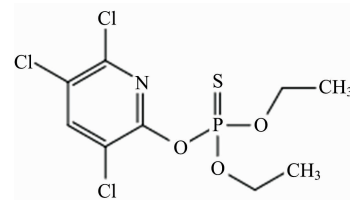


图 1 毒死蜱的分子结构式

Fig. 1 Molecular formula of chlorpyrifos

理化检测法^[5-6], 生物测定法^[7]等, 这些常规检测方法通常具有仪器设备昂贵, 操作繁琐, 分析时间长等缺点^[8]。拉曼光谱是一种基于拉曼散射原理的振动光谱, 拉曼特征谱线对应唯一的分子特征结构, 一个拉曼光谱图上存在多组特征

收稿日期: 2020-10-13, 修订日期: 2021-02-26

基金项目: 国家重点研发计划项目(2019YFC1407904), 河北省自然科学基金项目(C2020203010)和国家自然科学基金项目(62073280)资助

作者简介: 谈爱玲, 1978 年生, 燕山大学信息科学与工程学院副教授 e-mail: tanailing@ysu.edu.cn

* 通讯作者 e-mail: zhaoyong@ysu.edu.cn

峰, 这些特征峰含有的信息为研究分子之间相互作用、分子结构等提供了理论依据。一般情况下, 物质的拉曼光谱信号比较微弱。表面增强拉曼光谱(surface enhanced Raman spectroscopy, SERS)技术采用表面经粗糙化处理的金、银、铜等金属作为活性基底, 使得拉曼散射信号显著增强, 具有不需要样品制备, 测量时间短, 灵敏度和准确度高等优点, 适用于快速和在线检测^[9]。

密度泛函理论(density functional theory, DFT) 是研究多电子系统电子结构的一种量子力学方法, 被广泛用于固体物理学的计算、分子结构与性质的理论模拟计算及光谱分析^[10]。Birke 等利用 DFT 方法的 B3LYP/6-31+G(d) 基组对 ZnSe 纳米团簇上 4-巯基吡啶进行了计算, 研究了 Zn_nSe_m 纳米晶体的最佳几何构型, 实验测量了普通拉曼光谱和共振拉曼光谱^[11]。Zajac 等利用 DFT 方法对植酸铜配合物单体进行了分子结构的几何优化, 计算了红外和拉曼光谱, 实验结果和理论模拟具有很好的一致性^[12]。丰傲然等利用密度泛函理论中的三参数杂化泛函 B3LYP 以及 Hartree-Fock(HF) 两种算法, 选用 6-311G++(d, p) 基组, 对乙草胺分子进行了结构优化以及拉曼光谱计算, 得到乙草胺分子的振动信息, 并对 500~3 300 cm^{-1} 区间的振动光谱进行了指认^[13]。

本文基于表面增强拉曼光谱和密度泛函理论, 研究毒死蜱分子的拉曼光谱及特征峰归属, 并选用金属银团簇, 研究金属银团簇大小对分子拉曼信号的影响。具体来说, 模拟优化毒死蜱分子的空间结构, 基于密度泛函理论计算其拉曼光谱, 并确定谱峰归属; 改变复合物银团簇中银原子的个数, 模拟计算毒死蜱分子与 Ag_2 和 Ag_3 团簇结合的拉曼光谱, 并确定其振动模式, 研究拉曼信号增强效果和频移量大小。为表面增强拉曼光谱技术在农药残留检测中的应用提供理论依据。

1 密度泛函理论

密度泛函理论的概念起源于 Thomas-Fermi 模型, 它是通过研究特定位置的平均电子数而不计算多粒子系统的波函数求解薛定谔方程的理论模型。在此之前, 许多量子理论计算都使用波函数作为基本物理量来计算激发态和基态的特性。密度泛函理论不同于传统的计算方法, 它使用粒子的电子密度作为基本量来计算系统的物理和化学性质^[14], 由于电子密度是粒子空间坐标的函数, 因此系统电子密度方程式中只有三个变量表示空间坐标, 并且计算量仅随电子数量的立方增加。特别是对于大规模系统计算, 优势更加明显。对于不需要高计算精度的系统, DFT 是非常有利的方法。

经 DFT 计算后, Multiwfn 绘制的拉曼光谱图是用洛伦兹函数来展宽, 洛伦兹函数衰减得比较缓慢, 展宽拉曼光谱的洛伦兹函数式, 如式(1)所示。

$$L(\omega) = \frac{\text{FWHM}}{2\pi} \frac{1}{(\omega - \omega_i)^2 + 0.25\text{FWHM}^2} \quad (1)$$

式(1)中: FWHM 为半高全宽, 决定展宽出的峰在高度为一半的位置的峰的宽度; ω 为光谱的横坐标; ω_i 为第 i 个跃迁的能量。

在给定了跃迁能量 ω_i 和 FWHM 之后, 根据跃迁对应的吸收曲线的表达式, 便可得到相对应的拉曼光谱图。在 $\omega = \omega_i$ 处函数值最高, 而随着 ω 偏离 ω_i 函数值逐渐衰减。

量子化学程序直接算出来的是每个振动模式的拉曼活性, 拉曼活性是每个振动模式自身的特征, 和入射光频率及温度无关, 根据每个振动模式的拉曼活性转换为其拉曼强度, 其中拉曼强度是依赖于入射光频率和温度的。转换关系如式(2)所示。

$$I_i = \frac{C(\nu_0 - \nu_i)^4 S_i}{\nu_i B_i} \quad (2)$$

式(2)中: I_i 为拉曼强度; S_i 为第 i 个振动模式的拉曼活性; ν_i 为振动频率; C 为常数。

其中, 式(2)中

$$B_i = 1 - \exp\left(-\frac{h\nu_i}{kT}\right) \quad (3)$$

式(3)中: k 为玻尔兹曼常数; T 为温度; ν_i 为振动频率; c 为光速。

基于密度泛函理论, 对毒死蜱分子进行拉曼光谱和 SERS 光谱的理论计算并进行对比分析。主要研究 B3LYP 杂化泛函对杀虫剂毒死蜱分子及其复合物的化学构型优化和拉曼光谱的模拟计算, 采用了 6-31G 基组, 对于在第二周期以上的原子采用了 d 极化函数。Gaussian09 是用于计算分子能量和结构、分子轨道、振动频率和拉曼光谱等的量子化学计算软件^[15], 其计算结果已得到大量实验的检验和认证。本文利用 GaussView5.0 软件构造研究的分子结构, 研究银团簇 Ag_2 和 Ag_3 对毒死蜱拉曼光谱增强效应时, 选取入侵概率较高的硫原子处进行入侵, 利用 Gaussian09 软件进行拉曼光谱和 SERS 理论计算来研究此两种银团簇的 SERS 增强效应, 进而得到毒死蜱分子的频移和光谱增强结果, 并利用 Multiwfn 软件绘制拉曼光谱和 SERS 光谱并对峰值归属进行分析。

2 结果与讨论

2.1 毒死蜱拉曼光谱理论仿真结果与分析

毒死蜱的分子构型用 GaussView 5.0 构造, 理论计算采用 Gaussian09 量子化学软件, 优化计算时采用 DFT 的 B3LYP/6-31G+G(d, p) 方法。用 DFT 方法对其进行了空间结构优化, 优化后的空间结构如图 2 所示(图中给出了各原子的名称)。运用密度泛函理论计算优化后的毒死蜱分子,

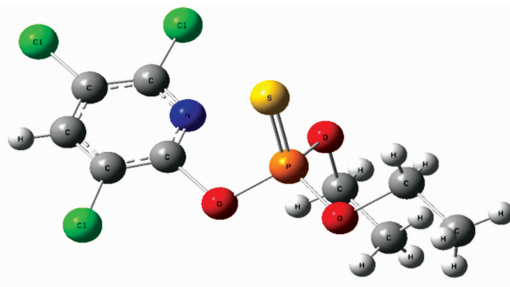


图 2 优化后的毒死蜱分子构型

Fig. 2 Optimized molecular configuration of chlorpyrifos

其拉曼光谱如图 3 所示。

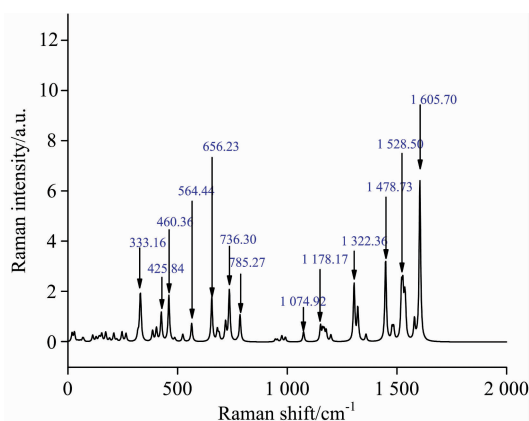


图 3 毒死蜱分子的拉曼光谱图

Fig. 3 Raman spectra of chlorpyrifos

由图 3 可以看出, 在 736, 1 305, 1 449 和 1 605 cm^{-1} 等位置处拉曼特征峰强度较高。毒死蜱的 Raman 光谱特征峰

的归属认定如表 1 所示。

如表 1 所示, 其中 333 cm^{-1} 处为氮与环丙烷的变形振动, 425 cm^{-1} 处为环结构转动, 460 cm^{-1} 处为环结构转动与 C—Cl 伸缩振动的二重简并结果, 523 cm^{-1} 处为 P—O 的面内摆动, 564 cm^{-1} 处为 P=S 的伸缩振动与 C—Cl 的面内摆动的二重简并结果, 656 cm^{-1} 处为该分子的呼吸振动与 P=S 面内摆动 C—Cl 伸缩振动多重简并的结果, 681 cm^{-1} 处为环结构变形振动与 C—Cl 面内摆动简并结果, 736 cm^{-1} 处为 P=S 伸缩振动结果, 785 cm^{-1} 处为 P—O—C 的摇动(夹角发生变化), 955 cm^{-1} 处为 C—H 的面内摆动, 975 cm^{-1} 处与 991 cm^{-1} 处分别为 P 与两个与 C 相连的 O 之间的伸缩振动, 1 074 cm^{-1} 处为环结构的变形振动, 1 178 cm^{-1} 附近有多处谱线对应两个与 O 相连的 CH_3 的变形振动(包括面内摆动、摇动、伸缩振动、转动), 1 322 cm^{-1} 处为环结构振动及环内 C=N 键的伸缩振动, 1 478 cm^{-1} 处与 1 528 cm^{-1} 处为 CH_3 的变形振动, 1 605 cm^{-1} 处为环结构振动及环内 N=C 键的伸缩振动。

表 1 毒死蜱 Raman 光谱特征峰归属及其振动形式

Table 1 Attribution and vibration form of Raman spectral characteristic peaks of chlorpyrifos

拉曼位移/ cm^{-1}	归属结构	拉曼位移/ cm^{-1}	归属结构
333.16	N-cyclopropyl	955.35	C—H
425.84	Ring	975.80	P—O
460.36	Ring+(C—Cl)	991.81	P—O
523.97	P—O	1 074.92	Ring
564.44	(P=S)+(C—Cl)	1 178.17	CH_3
656.23	Breathe+(P=S)+(C—Cl)	1 322.36	Ring+(C=N)
681.63	Ring+(C—Cl)	1 478.73	CH_3
736.30	P=S	1 528.50	CH_3
785.27	P—O—C	1 605.70	Ring+(C=N)

2.2 毒死蜱银团簇表面增强拉曼光谱的理论仿真结果与分析

本文使用 Gaussian5.0 构造毒死蜱分子在银团簇 Ag_2 和 Ag_3 分别作用下的三维分子结构图形, 并基于密度泛函理论对其进行优化, 在银团簇 Ag_2 和 Ag_3 作用下优化后的输出结果分别如图 4(a)和(b)所示。金属团簇 Ag_2 和 Ag_3 入侵方向在双键硫原子处入侵, 由于吸附作用使得 P=S 双键结构

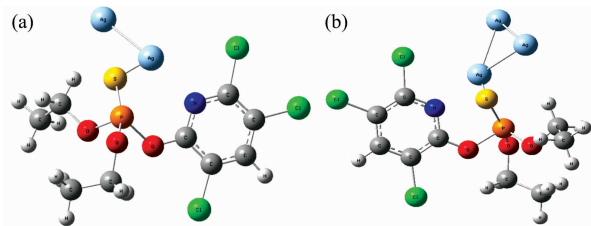


图 4 银团簇入侵后优化的分子结构图

(a): chlorpyrifos- Ag_2 ; (b): chlorpyrifos- Ag_3

Fig. 4 Molecular structure diagram of optimized after invasion of silver cluster

(a): chlorpyrifos- Ag_2 ; (b): chlorpyrifos- Ag_3

向偏离分子主平面方向旋转, 同时带动硫所连接的三个氧原子结构一同转过相应角度, 且 Ag_2 线性结构指向入侵的硫原子方向、 Ag_3 的三角结构的顶角指向入侵的硫原子方向。

将银团簇入侵后的毒死蜱分子进行理论计算, 得到 Ag_2 和 Ag_3 银团簇作用下的复合物的拉曼光谱分别如图 5 和图 6 所示。

表 2 给出了在 Ag_2 与 Ag_3 两种银团簇下, 毒死蜱分子的 SERS 光谱特征峰及其对应的结构归属。由于其同一归属结构的振动方式比较相近, 对于振动的描述同时适用于两种金属团簇增强光谱对应的特征峰。

如表 2 所示, 其中 386 cm^{-1} 处的振动为 N 原子与其所连接的环状结构的变形振动, 同时带动了 P 原子同与其连接的三个 O 原子共同振动(原光谱中无 PO_3 振动); 445 cm^{-1} 处为 C 原子与环状结构上的 C 原子的伸缩振动, 同时带动环状结构一同做变形振动; 562 cm^{-1} 处为 P 原子同与其连接的三个 O 原子、一个 S 原子做的伸缩振动, 同时带动着环状结构整体在面内转动(原光谱中无此转动情况); 625 cm^{-1} 处为 P=S 双键结构的伸缩振动, 同时伴随着 C 原子与 Cl 原子的面内摆动; 714 cm^{-1} 处振动较复杂, 为三种振动的简并结

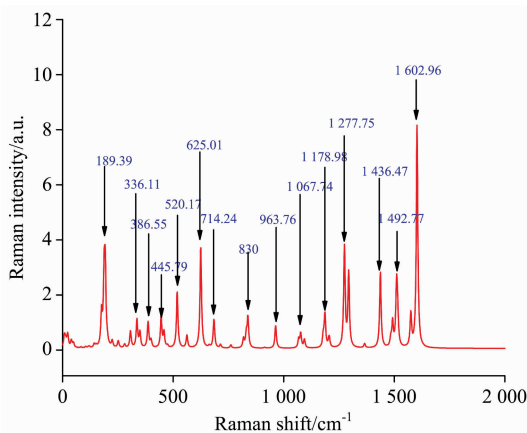


图 5 毒死蜍-Ag₂ 的 SERS 光谱

Fig. 5 SERS spectrum of Chlorpyrifos-Ag₂

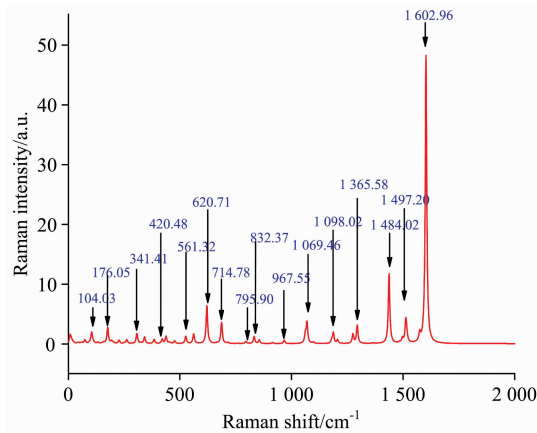


图 6 毒死蜍-Ag₃ 的 SERS 光谱

Fig. 6 SERS spectrum of Chlorpyrifos-Ag₃

果,分别为分子的呼吸振动、P=S 双键结构的面内摆动、C—Cl 结构的伸缩振动与摆动;761 cm⁻¹处为环状结构的面外变形振动,同时带动与 C 原子相连的 Cl 原子一同摆动;818 cm⁻¹处为 P=S 双键结构的伸缩振动;830 cm⁻¹处为 P—O—C 结构,以 O 原子为中心,同时进行伸缩振动,从而使三者所夹角度周期性变化;914 cm⁻¹处为环状结构上 C 原子与之相连的 H 原子进行面外的摆动;963 cm⁻¹处为 P 原子与连接环状结构的 O 原子及其连接的 C 原子之间的伸缩

振动,使得此三个原子间的夹角周期性变化(原光谱中主要为 P—O 的振动);1 067 cm⁻¹处为 P 原子与不与环状结构连接的两个 O 原子之间的伸缩振动;1 093 cm⁻¹处为环状结构的剧烈变形振动;1 178 cm⁻¹处为 O 原子所连的甲基 CH₃ 的变形振动;1 366 与 1 602 cm⁻¹处为环状结构的变形振动,其中以 N 原子与其两侧所连接的 C 原子振动为主;1 484 与 1 492 cm⁻¹处分别为毒死蜍的两个甲基 CH₃ 的变形振动。

表 2 毒死蜍 SERS 光谱特征峰归属及其归属结构

Table 2 SERS spectral characteristic peak attribution and its attribution structure of chlorpyrifos

Ag ₂ 团簇增强 拉曼位移/cm ⁻¹	Ag ₃ 团簇增强 拉曼位移/cm ⁻¹	归属结构	Ag ₂ 团簇增强 拉曼位移/cm ⁻¹	Ag ₃ 团簇增强 拉曼位移/cm ⁻¹	归属结构
386.55	341.41	N-cyclopropyl+PO ₃ [#]	914.13	915.65	C—H
400.11	420.48	Ring	963.76	967.55	P—O—C [#]
445.79	453.3	Ring+(C—Cl)	1 067.74	1 069.46	P—O
562.31	561.32	S—PO ₃ +(Ring) [#]	1 093.96	1 098.02	Ring
625.01	620.71	(P=S)+(C—Cl)	1 178.98	1 180.53	CH ₃
714.24	714.78	Breathe+(P=S)+(C—Cl)	1 366.17	1 365.58	Ring+(C=N)
761.24	759.88	Ring+(C—Cl)	1 484.74	1 484.02	CH ₃
818.18	795.90	P=S	1 492.77	1 497.20	CH ₃
830	832.37	P—O—C	1 603.46	1 602.96	Ring+(C=N)

注:归属结构中“#”表示该振动情况与普通拉曼光谱不同,具体差异见下文。

为了便于观察,将理论计算后的拉曼和表面增强拉曼光谱进行对比,结果如图 7 所示。

由图 7 可以看出,在银团簇作用下,拉曼光谱在 326, 463, 741, 781, 1 068, 1 294, 1 435 和 1 602 cm⁻¹波数处的特征峰强度有着明显的增强,且随着银团簇 Ag 原子个数的增多,对应的拉曼光谱增强效果越明显。增强产生的原因可能是在金属粗糙过程中产生的表面粒子形状各不相同,一些粒子或粒子的某些部位曲率半径变得非常小,这些颗粒的尖端处具有很强的局部表面电磁场,从而引起拉曼散射强度的增强。且曲率半径越小,其表面电场强度越大,增强效果越显著。

2.3 拉曼频移结果分析

在特征峰频移方面,增强后拉曼光谱频移量如图 8 所示。由图 8 可以看出,光谱在 463, 741~781 cm⁻¹波数处均产生了较大的频移,其余特征峰波数处频移较小,均在 20 cm⁻¹以下,产生频移可能是由于纳米银基底的加入导致毒死蜍分子中一些基团中连接原子键之间的电荷密度改变而造成的,此外,靠近银团簇表面的原子或者基团比该分子中其他原子基团所受应力要小,所以引起一些特征峰发生频移。

毒死蜍分子分别与 Ag₂ 和 Ag₃ 入侵后的表面增强拉曼光谱进行对比,频移有很好的一致性,其个别差异可能是由于分子间的相互作用以及理论计算误差的原因。在上述频移明显处,主要的振动模式与银团簇入侵后所指向的 P 原子及其连接结构的振动有关,其偏移可能是因为银团簇的吸附作

用,使其振动模式发生一定的改变与增强,尤其在 P=S 结构处, S 原子受银团簇的吸引,所受的影响更加明显。

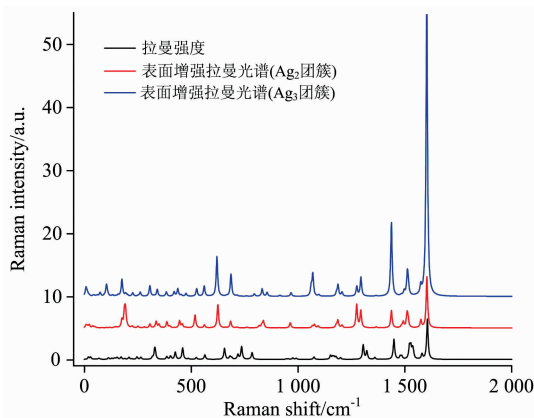


图 7 毒死蜱拉曼和 SERS 光谱的比较

Fig. 7 Comparison of Raman and SERS spectra of chlorpyrifos

3 结 论

基于密度泛函理论,首先研究得到毒死蜱分子拉曼光谱,发现在 736, 1 305, 1 449 和 1 605 cm^{-1} 等位置有较强的拉曼特征峰强度。然后研究了在不同银团簇结构作用下的表面增强拉曼光谱。结果表明在 Ag_2 和 Ag_3 作用下,在 326, 463, 741, 781, 1 068, 1 294, 1 435 和 1 602 cm^{-1} 波数处的增强效果较为明显,且银团簇尺寸越大,增效越显著。同时,

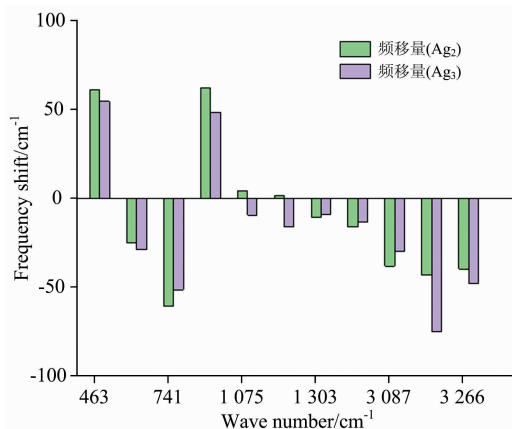


图 8 银团簇 Ag_2 和 Ag_3 作用下 SERS 光谱频移量对比分析
Fig. 8 Comparison analysis of SERS spectra shifts with Ag_2 and Ag_3

在 463, 741~781 cm^{-1} 波数处频移量较大。产生频移的原因可能是银团簇与杀虫剂分子的相互吸附作用,导致分子中一些基团中连接原子键之间的电荷密度改变,从而改变了对应结构的振动模式与振动幅度等。此外,靠近银团簇表面的原子或者基团比该分子中其他原子基团所受应力要小,所以引起一些特征峰发生频移。本文研究为表面增强拉曼光谱技术应用于土壤农残检测,尤其是通过银团簇进行表面增强拉曼光谱信号放大,提供了理论借鉴依据。

References

- [1] TA Na, SUN Cheng(塔娜,孙成). Environmental Science & Technology(环境科学与技术), 2011, 34(1): 8, 40.
- [2] ZOU Ru-bing, LIU Ying, WANG Shuang-jie, et al(邹茹冰,柳颖,王双节,等). Chinese Journal of Pesticide Science(农药学报), 2017, 19(1): 37.
- [3] XU Zhi-yi, CHEN Meng-ting, HOU Xi-ai, et al(徐芷怡,陈梦婷,侯锡爱,等). Chinese Journal of Analytical Chemistry(分析化学), 2020, 48(7): 928.
- [4] DI Ling, CHEN Fang, FU Rong-rong, et al(狄玲,陈放,付荣荣,等). CIESC Journal(化工学报), 2020, 71(8): 3830.
- [5] SUN Li-si, WANG Na, KONG De-yang, et al(孙立思,王娜,孔德洋,等). Journal of Ecology and Rural Environment(生态与农村环境学报), 2017, 33(9): 860.
- [6] ZHU Xiao-hua, YANG Yong-liang, LU Guo-hui, et al(朱晓华,杨永亮,路国慧,等). Research of Environmental Sciences(环境科学研究), 2012, 25(7): 778.
- [7] HU Fu-zhao, CHEN Zheng-xing, LI He, et al(胡付照,陈正行,李鹤,等). Journal of Food Science and Biotechnology(食品与生物技术学报), 2018, 37(10): 1009.
- [8] JIANG Xue-song, WANG Wei-qin, XU Lin-yun, et al(蒋雪松,王维琴,许林云,等). Journal of Agricultural Engineering(农业工程学报), 2016, 32(20): 267.
- [9] Guo Huiyuan, Leigh C Hamlet, He Lili, et al. Science of the Total Environment, 2019, 653: 1034.
- [10] ZHOU Yun-quan, LIU Chun-yu, QU Guan-nan, et al(周云全,刘春宇,曲冠男,等). Journal of Atomic and Molecular Physics(原子与分子物理学报), 2020, 37(3): 331.
- [11] Birke R L, Lombardi J R. J. Phys. Chem. C, 2018, 122: 4908.
- [12] Zajac A, Dyminska L, Lorence J, et al. JBIC J. Bio. Inor. Chem., 2019, 24: 11.
- [13] FENG Ao-ran, JIA Qiang, TAN Yong(丰傲然,贾强,谭勇). The Journal of Light Scattering(光散射学报), 2019, 31(3): 248.
- [14] LI Yuan-yuan, HU Zhu-bin, SUN Hai-tao, et al(李媛媛,胡竹斌,孙海涛,等). Acta Physica Sinica(物理学报), 2020, 69(16): 163101.
- [15] WANG Xin-qiang, GE Hao-ran, XIONG Wei, et al(王新强,葛浩然,熊伟,等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2020, 40(7): 2110.

Detection of Chlorpyrifos Based on Surface-Enhanced Raman Spectroscopy and Density Functional Theory

TAN Ai-ling¹, ZHAO Rong¹, SUN Jia-lin¹, WANG Xin-rui¹, ZHAO Yong^{2*}

1. School of Information Science and Engineering, Yanshan University, The Key Laboratory for Special Fiber and Fiber Sensor of Hebei Province, Qinhuangdao 066004, China
2. School of Electrical Engineering, Yanshan University, The Key Laboratory of Measurement Technology and Instruments of Hebei Province, Qinhuangdao 066004, China

Abstract Chlorpyrifos, a broad-spectrum and highly effective organophosphorus pesticide, is widely used in agriculture and other fields. However, environmental toxicology studies have found that chlorpyrifos can be directly applied to the soil, firmly binds to soil particles, hardly migrate or volatilize, and has low water solubility, which is likely to cause drug residues, thus affects the safety of agricultural and sideline products. Many countries have strict regulations on the residual amount of chlorpyrifos in agricultural products. Therefore, detecting the ecological risk of chlorpyrifos residues is a top priority. Surface-enhanced Raman spectroscopy has the advantages of fast, high efficiency and high sensitivity, and has become a hot technology in the spectroscopy research field. Density functional theory is widely used in theoretical simulation calculations and spectral analysis of molecular structure and properties. This paper, based on the surface-enhanced Raman spectroscopy technology and density functional theory, the theoretical study of chlorpyrifos Raman and surface-enhanced Raman spectroscopy is carried out. First, GaussView5.0 was used to configure the insecticide chlorpyrifos molecule and the molecular structure added to the silver cluster base. Second, the 6-31G basis set was used for the chlorpyrifos molecule, and the structure was optimized based on density functional theory, and then the Raman and surface-enhanced Raman spectra were calculated by Gaussian09 simulation. The Raman spectrum peak attributions were determined. Finally, the enhancement effect of silver clusters Ag_2 and Ag_3 on the Raman spectrum of chlorpyrifos was analysed from the frequency shift perspective, and the frequency shift was compared. The study found that the peak intensity of Raman spectrum at 326, 463, 741, 781, 1 068, 1 294, 1 435, and 1 602 cm^{-1} wavenumber has a significant increase with the action of the silver clusters, and with the increase of the size of the silver cluster structure, the enhancement was more effective. Besides, the position of some characteristic peaks shifted and the frequency shift was related to the structure of silver cluster Correlatively. Raman spectrum of 463, 741 to 781 cm^{-1} wavenumber produced a large frequency shift and the frequency shifts at other characteristic peak wavenumbers were all smaller than 20 cm^{-1} . The frequency shifts of the surface enhanced spectra of Ag_2 invasion with the chlorpyrifos molecule were in agreement with the shifts of Ag_3 invasion with the chlorpyrifos molecule. The results of this article provide a theoretical basis for applying surface-enhanced Raman spectroscopy for pesticide residue detection.

Keywords Raman spectroscopy; Surface-enhanced Raman spectrum; Density functional theory; Silver clusters; Chlorpyrifos

(Received Oct. 13, 2020; accepted Feb. 26, 2021)

* Corresponding author