

# 表面增强拉曼光谱技术快速检测神经性化学毒剂模拟剂

张琳<sup>1</sup>, 温宝英<sup>2</sup>, 刘卫卫<sup>1</sup>, 傅文翔<sup>1</sup>, 孔景临<sup>1\*</sup>, 李剑锋<sup>2\*</sup>

1. 国民核生化灾害防护国家重点实验室, 北京 102205

2. 厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室, 化学化工学院, 福建 厦门 361005

**摘要** 神经性化学毒剂具有毒性高、挥发性好和作用快等特点, 在浓度很低的情况下就可以造成很大的伤亡, 因此成为现场快速检测的难点。而化学毒剂沙林(甲氟膦酸异丙酯, GB)是一种经常用的军事神经性毒剂, 该毒剂可通过抑制乙酰胆碱酯酶来破坏神经系统的功能, 同时该毒剂被吸入后在人体内的降解速度很慢。为了避免和降低该类毒剂的污染和对人员伤害, 迫切需要发展一种灵敏度高、准确性好、响应时间短和可便携化的检测技术检测 GB。表面增强拉曼光谱(SERS)检测方法具有灵敏度高、操作简单和响应速度快的特点, 成为检测水中痕量化学毒剂的有效方法之一。将购买的 Ag 纳米溶胶进行离心, 然后将其组装固定在硅基 Au 膜表面从而制备高 SERS 增强的基底来对化学毒剂模拟剂甲基磷酸二甲酯(DMMP)的快速检测方法进行研究。在实验中, 通过优化团聚剂的离子强度、测试方法等来对检测条件进行优化筛选。通过对比不同的团聚剂 HCl, KI, MgSO<sub>4</sub>, NaCl 和 NaOH, 最终得到最优的离子强度, 从而确定 1 mol · L<sup>-1</sup> 的 KI 为团聚剂时具有最好的效果。分别对不同的检测方法进行了相应的优化, 通过对比芯片法和液态溶胶法, 最终发现改进后的芯片法能够获得较好的检测效果。最终确定的检测方法为将 1 mol · L<sup>-1</sup> 的 KI 和待测溶液(DMMP)混匀, 然后滴在事先准备的以 Ag 纳米溶胶为基质制得的 SERS 芯片上, 用波长为 785 nm 激光的便携式拉曼光谱仪直接进行检测, 最低可以测至 10 μg · L<sup>-1</sup>。而在文献资料中报道美军短期(<7 d)饮用水最大暴露安全指南规定对神经性化学毒剂最低检出限是 10 μg · L<sup>-1</sup>, 因此采用该 SERS 检测方法, 满足了军队应对化学战或者恐怖袭击的需要的需要。实验结果表明该方法突破了便携拉曼光谱仪灵敏度低的局限, 解决了痕量神经性毒剂现场快速检测难题, 拓展了 SERS 技术在化学侦察领域的应用。

**关键词** 表面增强拉曼光谱; 银纳米基底; 甲基磷酸二甲酯; 化学毒剂

**中图分类号:** O657.37 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2022)01-0110-05

## 引言

随着化学毒剂研究的发展与当前国际反恐斗争的深入, 采用新的技术快速检测化学毒剂已成为各国科学工作者共同关注的课题。化学毒剂沙林(甲氟膦酸异丙酯, GB)是一种常用的军事神经性毒剂, 可通过抑制乙酰胆碱酯酶来破坏神经系统的功能, 且在人体内的降解速度很慢, 具有毒性高、作用快和挥发性好的特点, 成为现场快速检测的难点之一。甲基磷酸二甲酯(DMMP)是目前国际上使用效果最好的添加型有机磷阻燃剂之一, 可与水和各种有机溶剂混溶, 因与 GB 分子结构相似(图 1), 毒性低, 因此常用做沙林模拟剂进

行化学侦察装备性能评价实验或者化学毒剂检测方法研究。

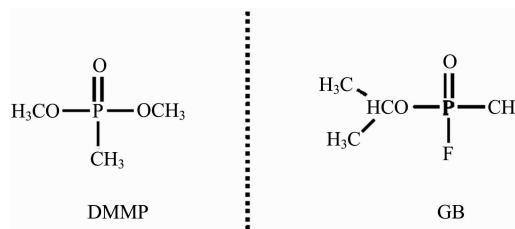


图 1 DMMP 和 GB 的分子式结构

Fig. 1 The molecular formula of DMMP and GB

目前进行 DMMP 测试的方法有很多, 包括分光光度

收稿日期: 2020-12-23, 修订日期: 2021-03-09

基金项目: 国家自然科学基金杰出青年科学基金项目(21925404)和面上项目(21775127)资助

作者简介: 张琳, 1980 年生, 国民核生化灾害防护国家重点实验室助理研究员 e-mail: zhanglin\_zju@aliyun.com

温宝英, 1992 年生, 厦门大学化学化工学院博士研究生 e-mail: leo720@yeah.net

张琳, 温宝英: 并列第一作者 \* 通讯作者 e-mail: jlkong@sina.com; Li@xmu.edu.cn

法<sup>[1]</sup>、气相色谱法<sup>[2]</sup>、振动光谱分析法<sup>[3]</sup>、石英晶体微天平(QCM)传感器<sup>[4]</sup>、表面声波(SAW)传感器<sup>[5]</sup>等。然而上述方法普遍存在响应时间较长、准确度差和检测灵敏度低等问题。表面增强拉曼光谱技术(SERS)因具有较好的稳定性以及可以达到单分子检测的灵敏度受到人们的关注,自发现以来迅速广泛地应用在各个领域中<sup>[6-7]</sup>。目前,开发出一种适用于检测 GB 高灵敏度的 SERS 技术仍然面临着很大的挑战。本研究通过两步法合成高活性的 Au@Ag 纳米溶胶,并进一步将其组装固定在 Au 片表面,大大提高了 SERS 基底的光谱增强能力,并利用 SERS 技术实现了对 DMMP 快速、灵敏的检测。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器及试剂

便携式拉曼光谱仪(SHINS-P785V, 厦门赛纳斯科技有限公司),分析天平(TP114, 美国 Sartorius 公司),紫外可见-吸收光谱仪(UVmini-1280, 日本岛津公司),扫描电子显微镜图像 SEM(S-4800, 日本 HITACHI 公司),高速离心机(上海安亭科学仪器厂),超纯水仪(Heal-force, smart-N 系列)。甲基磷酸二甲酯(Adamas, 98%), KI, NaCl, HCl, MgSO<sub>4</sub> 和 NaOH(国药集团化学试剂), Ag 纳米粒子购于厦门赛纳斯科技有限责任公司。本实验所用的水均为超纯水(>18.2 MΩ·cm<sup>-3</sup>, 3 ppb)。

### 1.2 增强芯片的制备

将于赛纳斯购买的 Ag 纳米粒子(约 150 nm)以 4 000 r·min<sup>-1</sup> 的转速进行离心,去除上清液,重复两次后将底部浓缩液直接组装在干净的硅片上,自然干燥,得到 SERS 增强芯片。

### 1.3 拉曼测试方法

溶胶测试方法:将模拟剂 DMMP 配制成水溶液,然后将模拟剂 DMMP 与 Ag 纳米粒子、团聚剂混匀,置于仪器自带的玻璃管中,用便携式拉曼光谱仪直接进行测试(785 nm, 500 mW, 1 s)。

芯片法测试:将模拟剂 DMMP 配制成甲醇溶液,然后将模拟剂 DMMP 甲醇溶液和团聚剂混匀,滴在制备好的增强芯片上,用便携式拉曼光谱仪直接进行测试(785 nm, 500 mW, 1 s)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 Ag 纳米粒子表征

将制备好的 SERS 基底进行扫描电镜表征,得到如图 2(a)所示的扫描电镜图。Ag 纳米粒子大小、形貌较为均一。同时对该 Ag 纳米溶胶进行紫外-可见光光谱检测,得到如图 2(b)所示,该银纳米粒子的吸收峰在 750 nm 左右。为了获得最大的增强能力,选择 785 nm 激光作为激发光源。

### 2.2 常规 SERS 基底的测试条件考察

#### 2.2.1 DMMP 常规拉曼光谱的获得及谱峰指认

在进行 DMMP 的 SERS 测试之前,首先检测 DMMP 的

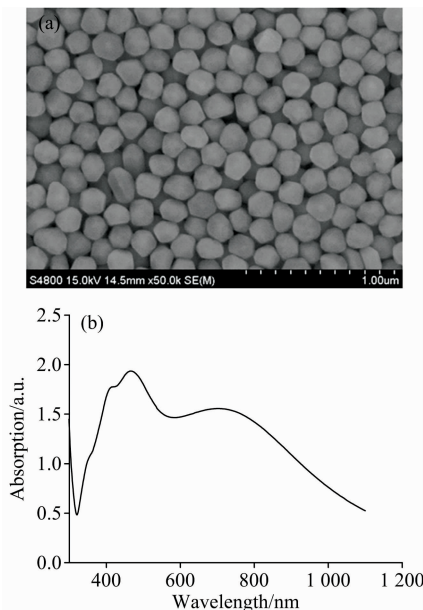


图 2 Ag 纳米粒子的扫描电子显微镜图(a)和紫外-可见吸收光谱图(b)

Fig. 2 The SEM (a) and UV-Visible absorption spectrum (b) of Ag nanoparticles

常规拉曼光谱,直接用便携式拉曼光谱仪对 DMMP 原液进行检测。如图 3 是实验所测得的 DMMP 的常规拉曼光谱,通过与文献中的计算结果对比,得到相关谱峰归属。502 cm<sup>-1</sup>为 PO<sub>3</sub> 的伞状弯曲振动峰,710 cm<sup>-1</sup>为 P—CH<sub>3</sub> 伸缩振动、P—O 伸缩振动和 P—O—CH<sub>3</sub> 弯曲振动的共同作用峰,783 cm<sup>-1</sup>为 P—O—P 的反对称伸缩振动峰,818 cm<sup>-1</sup>为 P—CH<sub>3</sub> 伸缩振动峰,CH<sub>3</sub> 的弯曲振动模有三个不同的振动峰位置,分别位于 893, 1 118 和 1 161 cm<sup>-1</sup>, 1 030 和 1 060 cm<sup>-1</sup>的两个不明显的振动峰分别为 O—CH<sub>3</sub> 的伸缩振动与 O—P—O 反对称和对称伸缩振动模式的共同作用,1 217 cm<sup>-1</sup>为 P=O 伸缩振动和 CH<sub>3</sub> 弯曲振动的共同作用。在 DMMP 的常规拉曼谱图中 710 cm<sup>-1</sup> 的峰最强,可作为特征标记峰用于下面 SERS 实验测试的谱峰指认。

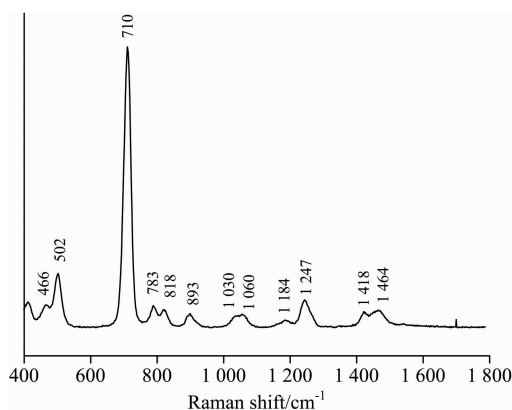


图 3 DMMP 分子常规拉曼光谱图

Fig. 3 The normal Raman of DMMP

### 2.2.2 不同团聚剂对 DMMP 检测的影响

Ag 团聚溶胶比分散 Ag 溶胶的增强能力更强, 并且不同的团聚剂对 Ag 的团聚状态等影响不同, 从而导致 Ag 的增强能力不同。在不加团聚剂的情况下  $1\ 000\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  的 DMMP 已经没有 SERS 信号了。因此, 选择不同的团聚剂对  $1\ 000\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  的 DMMP 进行初步测试, 从而选择该体系中 最合适的团聚剂。实验中选择了  $1\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的 HCl, KI,  $\text{MgSO}_4$ , NaCl 和 NaOH 对  $1\ 000\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  的 DMMP 进行表面增强拉曼光谱的测试, 测试结果如图 4 所示。由图可知, 实验中不同的团聚剂对实验结果的影响并不是很大, 然而 HCl 和 KI 的作为团聚剂, Ag 的增强能力最强。考虑到在实际测试中, 酯类样品在酸性条件下容易水解, 因此最终选择 KI 为后续实验的团聚剂。

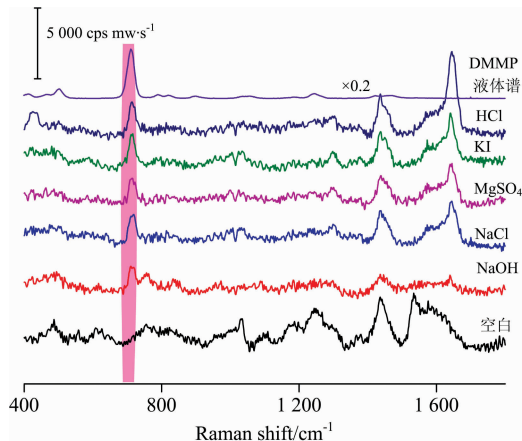


图 4 不同团聚剂下  $1\ 000\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  的 DMMP 的 SERS 光谱图  
Fig. 4 The SERS spectra of  $1\ 000\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  DMMP with different agglomerating agents

### 2.2.3 不同测试方法对 DMMP 检测的影响

在前期的实验中, 发现不同的测试方法对于不同的测试体系的影响也是不同的。因此, 选择  $100\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  浓度的 DMMP 标准溶液同时进行溶胶法和芯片法的测试, 实验结果如图 5 所示。在实验中发现,  $100\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  的 DMMP 标准溶液用溶胶法已经测不出拉曼信号了, 但是用芯片法仍然具有很强的增强。因此, 在后续的实验中选择用芯片法来进行实验。

## 2.3 DMMP 不同浓度的检测

### 2.3.1 标准溶液的配制

首先准确称取  $50\ \text{mg}$  的 DMMP 的纯溶液, 用甲醇稀释定容至  $50\ \text{mL}$ , 得到浓度为  $1\ 000\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  的 DMMP 母液。然后用逐级稀释的方法, 分别准确配制  $100\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $10\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $1\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $100\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $50\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  和  $10\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  的标准溶液。

### 2.3.2 不同浓度的 DMMP 的 SERS 测试

将上述配制好的标准溶液, 用最优的测试条件, 按照图 6 所示的路线图进行测试。首先取  $10\ \mu\text{L}$  的 DMMP 标准溶液和  $10\ \mu\text{L}$  的  $1\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的 KI 团聚剂混合均匀, 将混合液滴在已制备好的 SERS 芯片上, 然后用便携式拉曼直接进行测试, 得到如图 7 所示的结果图。

试, 得到如图 7 所示的结果图。

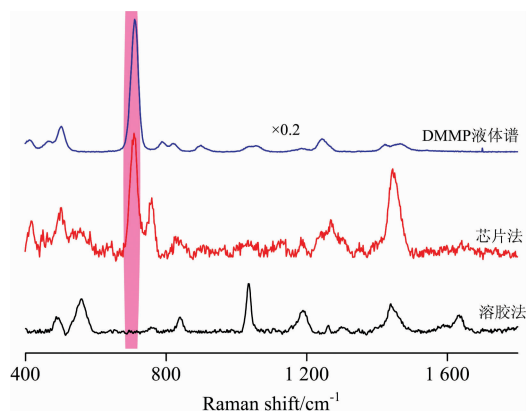


图 5 不同测试方法下  $100\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  DMMP 的 SERS 光谱图  
Fig. 5 The SERS spectra of  $1\ 000\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  DMMP with different methods

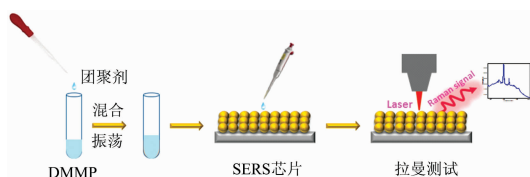


图 6 DMMP 的 SERS 测试流程图

Fig. 6 The schematic diagram of SERS detection for DMMP

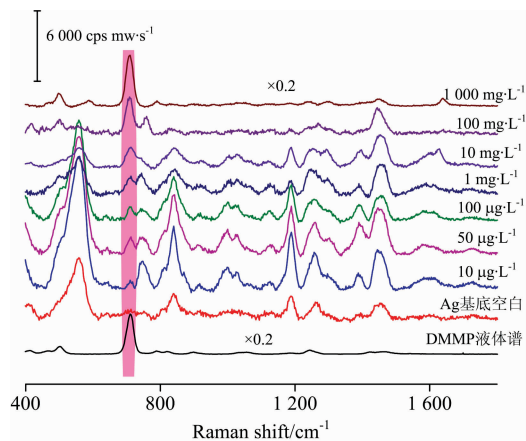


图 7 不同浓度 DMMP 的 SERS 光谱图

Fig. 7 SERS spectra of different concentrations of DMMP

由图可知, DMMP 在  $710\ \text{cm}^{-1}$  的特征峰与浓度呈现一定的关系。并且随着浓度变小, 该特征峰强度逐渐变小。最低可以检测至 DMMP 的浓度为  $10\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。美军短期 ( $<7\ \text{d}$ ) 饮用水最大暴露安全指南规定对神经性化学毒剂最低检出限是  $10\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , 因此采用 SERS 方法, 满足了军队应对化学战或者恐怖袭击时行动的需要。

## 3 结论

有机磷酸酯类化学战剂表面不带电荷, 在金属纳米粒子

表面的吸附很弱。为了增强 P=O 键的吸附作用, 采用了 Ag 纳米粒子作为增强基质, 并加入一定量的团聚剂, 提高检测灵敏度。实验对不同的团聚剂, 不同的检测方法等条件进行考察, 得出在该实验中 785 nm 激光波长下, 以  $1 \text{ mol} \cdot$

$\text{L}^{-1}$  的 KI 为团聚剂, 以银纳米粒子为 SERS 基底可实现低浓度 DMMP 的检测。最终制备了银纳米粒子为增强基质的 SERS 基底, 利用 SERS 技术检测低浓度的 DMMP, 最低可以检测至  $10 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

## References

- [ 1 ] Lakshmi K, Mathusalini S, Arasakumar T, et al. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2017, 28(17): 12944.
- [ 2 ] NAN Di-na, FU Wen-xiang, LI Bao-qiang, et al(南迪娜, 傅文翔, 李宝强, 等). *Environmental Chemistry(环境化学)*, 2020, 39(7): 1949.
- [ 3 ] Chong Eugene, Park Byeonghwang, Kim Ju Hyun. *Journal of the Korea Institute of Military Science and Technology*, 2014, 17(1): 8.
- [ 4 ] Davide Barreca, Alberto Gasparotto, Filippo Gri, et al. *Advanced Materials Interfaces*, 2018, 5(23): 1800792.
- [ 5 ] ISABEL Sayago, DANIEL Matatagui, MARIÁ Jesús Fernández, et al. *Talanta*, 2016, 148: 393.
- [ 6 ] XUE Chang-guo, TANG Yu, LI Shi-qin, et al(薛长国, 唐毓, 李世琴, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2020, 40(12): 3722.
- [ 7 ] YANG De-hong, ZHANG Lei-lei, ZHU Cheng(杨德红, 张雷蕾, 朱诚). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2020, 40(10): 3048.

# Rapidly Detection of Chemical Warfare Agent Simulants by Surface Enhanced Raman Spectroscopy

ZHANG Lin<sup>1</sup>, WEN Bao-ying<sup>2</sup>, LIU Wei-wei<sup>1</sup>, FU Wen-xiang<sup>1</sup>, KONG Jing-lin<sup>1\*</sup>, LI Jian-feng<sup>2\*</sup>

1. State Key Laboratory of NBC Protection for Civilian, Beijing 102205, China

2. State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China

**Abstract** Nerve chemical agents have the characteristics of high toxicity, good volatility and fast action, which can cause great casualties in the case of low concentration, so it becomes difficult to rapid detection in the field. The chemical poison Sarin (Isopropyl Mefluronate, GB) is a commonly used military neurotoxic agent, which can destroy the function of the nervous system by inhibiting acetylcholinesterase, and the degradation rate in the human body is very slow. Based on this, to avoid and reduce the pollution of such poisons and harm to personnel, it is urgent to develop a detection technology with high sensitivity, good accuracy, short response time and portability to detect GB. There are many methods for detecting chemical poisons and their simulants, including spectroscopy, chromatography, surface acoustic wave (SAW) sensors and so on. However, the above methods generally have long response time, poor accuracy, and low detection sensitivity. Therefore, the development of a highly sensitive, simple and fast spectroscopic technique to detect GB has become an important task in chemical weapons detection. Surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS) is one of the effective methods to detect trace chemical agents in water due to its high sensitivity, simple operation and fast response time. In this paper, the purchased Ag nano-sol is centrifuged and then assembled on the surface of the silicon-based Au film to prepare a high SERS enhanced substrate to quickly detect the chemical toxicant simulant dimethyl methyl phosphate (DMMP). In the experiment, the detection conditions were optimized and screened by optimizing the ionic strength of the agglomerating agent, test methods and other conditions. By comparing different agglomerating agents HCl, KI,  $\text{MgSO}_4$ , NaCl and NaOH, the optimal ionic strength is finally obtained, and it is determined that  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  KI has the best effect as the agglomerating agent. In addition, different detection methods were optimized accordingly. By comparing the solid substrate method and the liquid sol method, it was finally found that the improved chip method can obtain better detection results. The final detection method is to mix  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  of KI with the solution to be measured (DMMP), and then drop it on a pre-prepared SERS chip made of Ag nano-sol as a matrix, using a portable laser with a wavelength of 785 nm Raman directly performs detection, and it can measure as low as  $10 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ . However, it is reported in the literature that the US military's short-term (less than 7 days) drinking water maximum exposure safety guidelines stipulate that the limit of detection for neurochemical poisons is  $10 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ . Therefore, using this SERS detection method meets the military's response to chemical warfare or The need for terrorist attacks. The experimental results show that this method breaks

through the limitation of the low sensitivity of portable Raman spectrometer, solves the problem of rapid detection of trace nerve agents on-site, and expands the application of SERS technology in the field of chemical reconnaissance.

**Keywords** Silver substrate; Surface enhanced Raman spectroscopy (SERS); Simulator-dimethyl methyl phosphate (DMMP); Chemical warfare agents

(Received Dec. 23, 2020; accepted Mar. 9, 2021)

ZHANG Lin and WEN Bao-ying: joint first authors

\* Corresponding authors

---

## 《光谱学与光谱分析》对来稿英文摘要的要求

来稿英文摘要不符合下列要求者，本刊要求作者重写，这可能要推迟论文发表的时间。

1. 请用符合语法的英文，要求言简意明、确切地论述文章的主要内容，**突出创新之处**。
2. 应拥有与论文同等量的主要信息，包括四个要素，即研究目的、方法、结果、结论。其中后两个要素最重要。有时一个句子即可包含前两个要素，例如“用某种改进的 ICP-AES 测量了鱼池水样的痕量铅”。但有些情况下，英文摘要可包括研究工作的主要对象和范围，以及具有情报价值的其他重要信息。在结果部分最好有定量数据，如检测限、相对标准偏差等；结论部分最好指出方法或结果的优点和意义。
3. 句型力求简单，尽量采用被动式，建议经专业英语翻译机构润色，与中文摘要相对应。用 A4 复印纸单面打印。
4. 摘要不应有引言中出现的内容，换言之，摘要中必须写进的内容应尽量避免在引言中出现。摘要也不要对论文内容作解释和评论，不得简单重复题名中已有的信息；不用非公知公用的符号和术语；不用引文，除非该论文证实或否定了他人已发表的论文。缩略语、略称、代号，除相邻专业的读者也能清楚地理解外，在首次出现时必须加以说明，例如用括号写出全称。