

激光诱导击穿光谱对农药气溶胶的在线监测

张兴龙¹, 刘玉柱^{1,2*}, 孙仲谋¹, 张启航¹, 陈 宇¹, 布玛丽亚·阿布力米提^{3*}

1. 南京信息工程大学江苏省大气海洋光电探测重点实验室, 江苏 南京 210044
2. 江苏省大气环境与装备技术协同创新中心, 江苏 南京 210044
3. 新疆师范大学物理与电子工程学院, 新疆 乌鲁木齐 830054

摘要 作为现代农业的重要工具, 农药凭借其高效的灭病虫害能力在农业生产中应用广泛, 然而其灭杀虫害的同时对大气环境和人体健康等方面也会造成危害。使用激光诱导击穿光谱(LIBS)技术对农药的气溶胶喷雾进行了在线探测, 研究了使用 LIBS 技术对农药使用过程的实时监测。首先检测了清洁环境下的空气 LIBS 光谱, 在空气的光谱中探测到大量的氮(N)、氧(O)原子发射谱, 这个结果与空气成分是相吻合的; 同时还观察到了氢(H)的两条巴尔默系原子谱线, 这主要是来源于空气中的水蒸气。值得注意的是, 在空气谱中还发现了两条氩(Ar)的原子谱线, 这也表明 LIBS 技术在微量元素检测方面有着重大潜力。选用农药敌杀死作为研究对象, 对其有效成分溴氰菊酯($C_{22}H_{19}Br_2NO_3$, CAS: 52918-63-5)进行了 LIBS 检测。在溴氰菊酯的 LIBS 光谱中观察到了卤素元素溴(Br)的存在, 标记出了两条 Br 的原子发射谱线(827.294 和 833.470 nm)。对农药样品进行探测时也发现了包括 CN 分子发射谱与 C_2 分子发射谱等大量空气光谱中没有检测到的特征谱线; 同时还检测到了空气谱中没有观测到的元素钠(Na)以及钙(Ca); 尤其是 Ca, 农药中不仅仅检测出了 Ca 的存在, 而且相比于溴氰菊酯光谱中 Ca 谱线的能量以及数量都有着非常明显的上升。最后, 实验中对 CN 分子的温度进行了研究; 拟合得到溴氰菊酯与农药的 CN 分子的振动温度分别为 8 800 和 6 200 K, 转动温度分别为 8 600 和 5 500 K。以上结果表明了使用 LIBS 技术对农药的在线监测是可行的, 是有发展前景的。

关键词 激光诱导击穿光谱; 农药; 敌杀死; 溴氰菊酯

中图分类号: O433.4 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2022)06-1711-05

引言

农药作为农业上高效的灭虫手段, 在当今农业生产中应用十分广泛。然而, 很多研究都表明农药对于环境污染的危害十分严重^[1-2]。农药的大量使用对于生物多样性、食品安全、人体健康等方面都会产生危害^[3-7]。因此, 农药残留的检测受到了广泛的关注。虽然目前经典农药检测手段已经十分成熟, 但由于其需对样品预处理、有着高成本、试剂耗损等诸多缺点, 很多学者开始研究新型的农药检测手段。其中, 光学检测技术凭借其高响应率等优点备受青睐; 红外光谱法^[8-9]、荧光光谱法^[10]、拉曼光谱法^[11-12]在农药残留检测方

面都有着长足的发展。然而, 鲜有对农药使用情况进行实时监测的报道。

LIBS 技术作为一种新型光学分析手段, 可以实现对于分析样品的原位在线探测^[13-14]。因此本文研究了使用 LIBS 技术对农药成分进行分析, 不仅可以对农药残留监测, 还能够实现对农药使用情况的实时监测。对清洁空气、农药敌杀死及其有效成分溴氰菊酯进行了 LIBS 检测, 得到其各自的 LIBS 光谱。对它们的光谱进行对比分析发现, 在农药中有许多空气中未检测到的光谱信息, 证明了 LIBS 技术在农药监测方面的应用前景, 为 LIBS 技术实时监测农药使用过程以及农药残留分析提供了实验参考。

收稿日期: 2021-05-11, 修订日期: 2021-06-18

基金项目: 国家自然科学基金项目(U1932149), 新疆区域协同创新专项(2019E0223), 新疆天山青年计划项目(2018Q072)资助

作者简介: 张兴龙, 1996 年生, 南京信息工程大学江苏省大气海洋光电探测重点实验室硕士研究生 e-mail: 20201217016@nuist.edu.cn

* 通讯作者 e-mail: yuzhu.liu@gmail.com; maryam917@xjnu.edu.cn

1 实验部分

采用 Nd:YAG 脉冲激光器作为激光光源, 调 Q 时间为 150 μ s, 激光脉冲波长为 1 064 nm, 能量最高可达 680 mJ; 在本次实验中激光脉冲能量为 260 mJ。脉冲激光的重复频率为 10 Hz、持续时间 8 ns, 经过焦距为 150 mm 的平凸透镜聚焦到样品表面形成高温等离子体。光纤探头采集等离子体的发射光谱, 并将其传输到光谱仪系统, 通过光纤在电脑上记录下光谱信息。实验使用的光谱仪检测范围为 200~895 nm, 光谱分辨率约为 0.1 nm。

样品为分析标准品的溴氰菊酯样品。由于原始溴氰菊酯样品为粉末状, 为了获得高信噪比的光谱信号, 使用压片机将粉末状溴氰菊酯样品压制成药片。农药敌杀死由德国拜耳公司生产, 实验中直接喷洒在空气中进行 LIBS 检测。

2 结果与讨论

2.1 大气的 LIBS 光谱

为研究 LIBS 在大气中在线监测农药, 获取背景空气的元素成分可以为农药监测提供很好的参照。实验中首先对清洁环境空气直接进行了 LIBS 测试, 测试结果如图 1 所示。所有实验谱线均参照 NIST 数据库校准后作出标定。

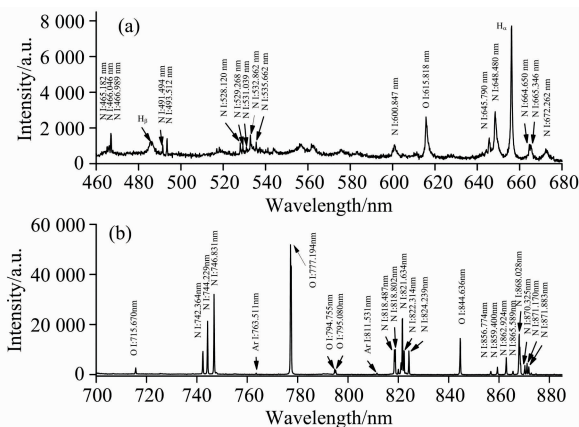


图 1 环境空气的 LIBS 光谱

(a): 460~680 nm 波段; (b): 700~895 nm 波段

Fig. 1 LIBS spectrum of ambient air

(a): 460~680 nm; (b): 700~895 nm

从图中可以发现, 环境气体中探测到的主要元素是 N 元素, 这是因为环境空气中主要气体就是氮气, 它的含量占据了空气约 78%。同时可以发现在空气谱中也出现了多条 O 元素谱线, 这主要是因为氧气本身在空气中含量就较高(约 21%), 并且空气中的水蒸气(H₂O)中也含有 O 元素。此外, 在光谱中还明显观测到 H 的两条巴尔莫系列原子线(H_α和 H_β), H_α的谱线强度还非常高, 这主要是来源于空气中的大量水蒸汽中的 H 元素。还观测到了两条 Ar 元素的原子发射谱线(763.511 和 811.531 nm)。作为稀有气体氩气在空气中含量非常低, 探测到了 Ar 表明 LIBS 在检测空气中微量元素

方面的潜力。值得注意的是, 在实验中观测到的元素谱线都是原子发射谱线而没有离子谱线。导致这个现象的原因主要是元素的离子态相较于原子态激发较难且需要吸收更多的能量, 并且离子态没有原子态稳定。

2.2 农药气溶胶的 LIBS 检测

作为农药敌杀死的有效成分, 溴氰菊酯的 LIBS 光谱研究对 LIBS 在线监测农药敌杀死具有重要意义。溴氰菊酯在 700~895 nm 波段的 LIBS 光谱如图 2 所示, 从图中可以发现该波段内存在明显的 Br 原子线, 精确的波长信息也在图中给出标记。

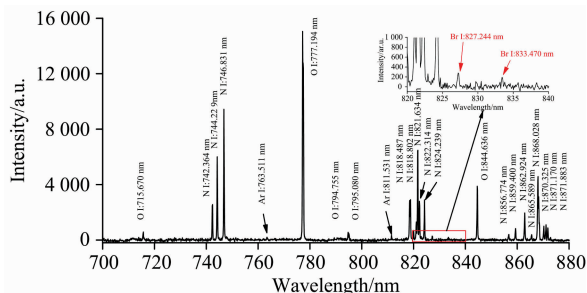


图 2 溴氰菊酯在 700~895 nm 波段的 LIBS 谱线

Fig. 2 LIBS spectrum of deltamethrin in 700~895 nm waveband

然而, Br 作为一个典型的卤素原子, 由于高电离能使得使用 LIBS 对其直接探测十分困难。因此, 在对农药样品直接进行 LIBS 探测时并没有观测到明显的 Br 元素发射光谱。但是, 在农药的 LIBS 光谱中发现了很多空气谱中未检测到的特征谱线。图 3 所示为 350~430 nm 波段内农药与溴氰菊酯的 LIBS 谱线, 图 4 为 460~680 nm 波段内样品的 LIBS 光谱。

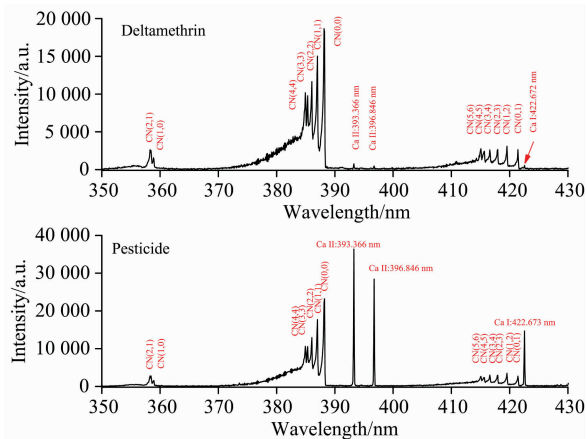


图 3 350~430 nm 波段内农药和溴氰菊酯的 LIBS 光谱

Fig. 3 LIBS spectra of pesticides and deltamethrin in the 350~430 nm band

从图 3 可以发现, 农药和溴氰菊酯中都清晰地检测到了三段 CN 分子谱, 分布在 357~360, 384~390 和 414~422 nm 的范围内, 分别对应 $\Delta v = +1$, $\Delta v = 0$, $\Delta v = -1$ 的序列^[15]。由于在空气谱中没有发现 CN 分子谱, 因此推测 CN

可能是由高能激光脉冲电离空气中的 N 与样品中的 C 产生等离子体，它们重组之后形成 CN，或者是 C 原子、C 离子直接与空气中氮气发生反应。同时，还检测到了三条 Ca 元素谱线。它们在溴氰菊酯中谱线强度较弱，而在农药的光谱中三条 Ca 元素的谱线强度非常高，可以推断在农药中有添加含有 Ca 元素物质成分。

除了 CN 谱之外，实验还发现了 C₂ 的发射谱，如图 4 所示。图中 460~478, 500~518 和 540~565 nm 三个波段内的 C₂ 发射谱分别对应 $\Delta\nu=+1, \Delta\nu=0, \Delta\nu=-1$ 的序列，这些光谱在空气中是观察不到的。激光脉冲作用下溴氰菊酯形成

等离子体，由于其分子中有大量碳元素易于形成 C₂ 自由基并发射如图所示光谱。同时，在农药光谱中检测到多条 Ca 原子谱线，这也进一步证实农药中有含 Ca 物质添加。值得注意的是，在该波段内空气中探测到大量 N 元素谱线而样品光谱中 N 元素谱线数量明显减少，甚至在农药中没有在该波段内检测到 N 元素的发射谱线。而在农药光谱检测中发现的一系列空气谱中未检出的特征谱线，表明农药中有空气中没有的元素成分，这都表明了使用 LIBS 技术在线监测农药气溶胶的可行性。也有望进一步推广使用 LIBS 对公园、农田等场所的农药使用情况进行实时监测。

2.3 CN 自由基的振动和转动温度

温度是分子辐射最重要的热力学参数之一，温度的测量对分子跃迁及其化学反应的研究具有重要意义。在实验中，农药和溴氰菊酯的 LIBS 光谱中都发现了 CN ($B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$) 的分子发射光谱。

使用为双原子分子和离子开发的光谱模拟软件 LIFBASE 来拟合 CN 自由基的分子带的光谱数据。基线和波长偏移是 LIBS 技术中常见的现象，为了得到更准确的结果，在模拟之前进行了校正。在 LIFBASE 软件中，振动和旋转的温度作适当调整，以最小化模拟和实验结果之间的均方误差，温度拟合的结果如图 5 所示。从图中可以看出两者吻合较好，得到溴氰菊酯和农药的 CN 分子的振动温度分别为 8 800 和 6 200 K，转动温度分别为 8 600 和 5 500 K。此外，获得了在溴氰菊酯的 8 600 K 和农药的 5 500 K 的转动温度下处于 X²Σ⁺ 态 (v'') 的 CN 分子的振动能级布居，结果如表 1 所示。

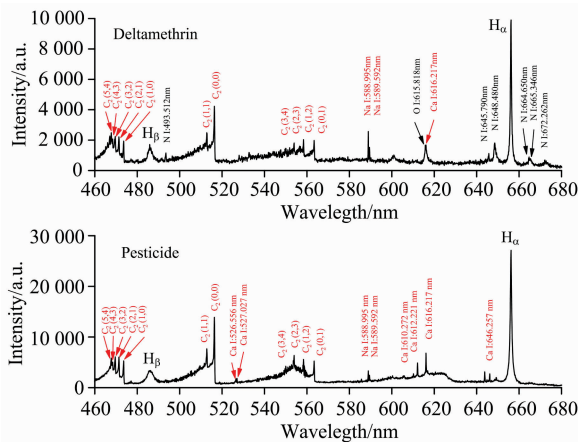


图 4 460~680 nm 波段内农药和溴氰菊酯的 LIBS 谱线
Fig. 4 LIBS spectra of pesticides and deltamethrin in the 460~680 nm band

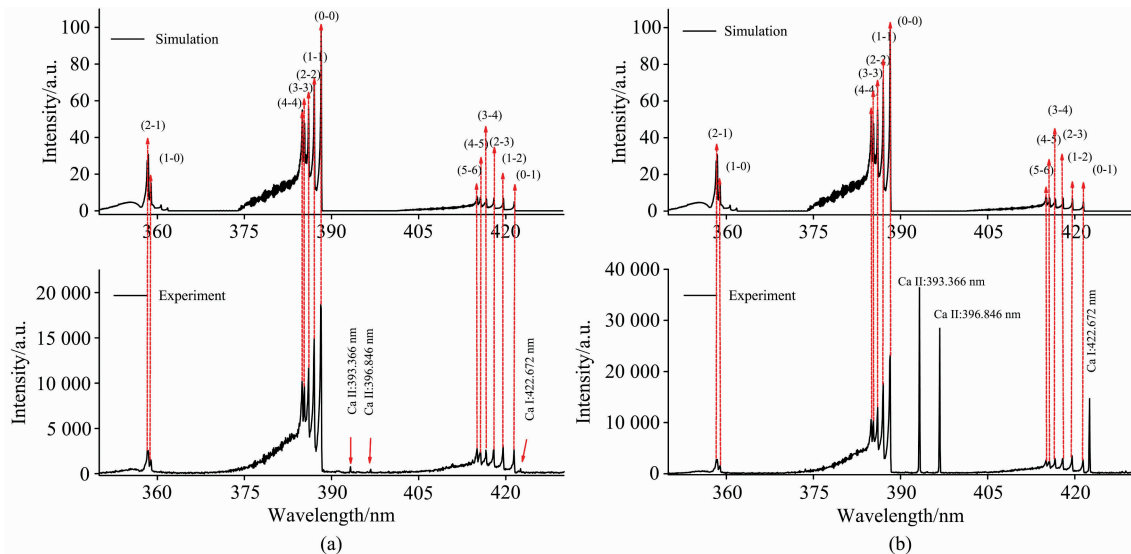


图 5 CN 分子模拟与实验结果

(a): 溴氰菊酯; (b): 农药

Fig. 5 Results of simulation and experiment for CN molecule

(a): Deltamethrin; (b): Pesticide

表 1 $X^2\Sigma^+$ 态(v'')的 CN 分子的振动能级布居Table 1 CN molecule vibrational level populations in $X^2\Sigma^+$ state

$Tr=8\ 600\ K$		$Tr=5\ 500\ K$	
$X^2\Sigma^+(v'')$	Vib. Populations	$X^2\Sigma^+(v'')$	Vib. Populations
$v''=0$	0.299 779	$v''=0$	0.386 133
$v''=1$	0.211 842	$v''=1$	0.235 892
$v''=2$	0.150 686	$v''=2$	0.145 458
$v''=3$	0.107 931	$v''=3$	0.090 580
$v''=4$	0.077 878	$v''=4$	0.056 999
$v''=5$	0.056 635	$v''=5$	0.036 268
$v''=6$	0.041 530	$v''=6$	0.023 351
$v''=7$	0.030 776	$v''=7$	0.015 261
$v''=8$	0.022 943	$v''=8$	0.010 058

3 结 论

使用 LIBS 技术对农药敌杀死使用时产生的大气气溶胶进行了在线探测。首先检测了清洁空气的 LIBS 光谱, 在其中发现了大量的 N、O 原子谱线且观测到 H 的两条巴尔默系原子谱线(H_α , H_β), 同时还观测到两条稀有气体 Ar 的原子发射谱。在对农药敌杀死有效成分溴氰菊酯的探测中, 检测到了两条 Br 的原子谱线(827.294 和 833.470 nm)。在农药样品中虽然未检测到溴的谱线, 但是其光谱与空气谱有着较大差别且与溴氰菊酯光谱吻合性很高。在农药光谱中发现了空气中未探测到的谱线, CN, C_2 , Na 和 Ca 等特征谱线与空气谱有着明显差别, 尤其是农药中检测出大量 Ca 谱线, 与空气谱以及溴氰菊酯光谱都有着十分显著差异的。最后, 借助光谱模拟软件 LIFBASE 计算出溴氰菊酯与农药的振动温度分别为 8 800 和 6 200 K, 转动温度分别为 8 600 和 5 500 K。本工作为 LIBS 技术在农药检测方面应用提供了参考。

References

- [1] Lan J, Jia J J, Liu A F, et al. Marine Pollution Bulletin, 2019, 139: 332.
- [2] Spina F, Cecchi G, Landinez-Torres A, et al. Plant Biosystems, 2018, 152(3): 474.
- [3] Goulson D. Nature, 2014, 511(7509): 295.
- [4] Becker J M, Ganatra A A, Kandie F, et al. Scientific Reports, 2020, 10(1): 3650.
- [5] Iliff S M, Harris R J, Stoner E W. Marine Pollution Bulletin, 2019, 146: 502.
- [6] Tang H M, Lenzen M, McBratney A, et al. Nature Geoscience, 2021, 14(4): 206.
- [7] Zhang X, Zhao W, Jing R, et al. BMC Public Health, 2011, 11(1): 429.
- [8] Sun J, Ge X, Wu X H, et al. Journal of Food Process Engineering, 2018, 41(6): e12816.
- [9] Nazarloo A S, Sharabiani V R, Gilandeh Y A, et al. Processes, 2021, 9(2): 196.
- [10] Xu W T, Luo Y, Zhao W W, et al. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2021, 69(1): 584.
- [11] Bernat A, Samiwala M, Albo J, et al. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2019, 67(45): 12341.
- [12] Chen J N, Dong D M, Ye S. RSC Advances, 2018, 8(9): 4726.
- [13] Zhang Q H, Liu Y Z, Chen Y, et al. Optics Express, 2020, 28(15): 22844.
- [14] Baudelet M, Willis C C C, Shah L, et al. Optics Express, 2010, 18(8): 7905.
- [15] Fernández-Bravo A, Delgado T, Lucena P, et al. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2013, 9: 77.

Online Monitoring of Pesticides Based on Laser Induced Breakdown Spectroscopy

ZHANG Xing-long¹, LIU Yu-zhu^{1, 2*}, SUN Zhong-mou¹, ZHANG Qi-hang¹, CHEN Yu¹, MAYALIYA · Abulimiti^{3*}

1. Jiangsu Key Laboratory for Optoelectronic Detection of Atmosphere and Ocean, Nanjing University of Information Science & Technology, Nanjing 210044, China
2. Jiangsu Collaborative Innovation Center on Atmospheric Environment and Equipment Technology (CICAET), Nanjing 210044, China
3. College of Physics and Electronic Engineering, Xinjiang Normal University, Urumqi 830054, China

Abstract As an important tool of modern agriculture, pesticides are widely used in agricultural production with the advantage of their efficient ability to kill pests and diseases, but they also cause pollution to the environment while killing pests. In this paper, a spectral detection of pesticide spray was carried out to study the real-time monitoring of pesticide use by laser-induced breakdown spectroscopy(LIBS) technology. First, the atmospheric LIBS spectrum in a clean environment was detected. Many atoms emission spectra of nitrogen (N) and oxygen (O) were detected in the air spectrum, which has a good consistency with the air composition. At the same time, two hydrogen Balmer series atomic lines (H_{α} and H_{β}) were also observed, which was mainly derived from water vapor in the air. It is worth noting that two Argon(Ar) atomic lines were also found in the air spectra, indicating that the LIBS technology has great potential in detecting trace elements. In this experiment, the pesticide Decis was selected as the research object, and LIBS tested its active ingredient deltamethrin ($C_{22}H_{19}Br_2NO_3$, CAS: 52918-63-5). The halogen element bromine(Br) was observed in the spectra of deltamethrin, and two Br atomic emission lines (827.294, 833.470 nm) were marked. During the detection of pesticide samples, many characteristic spectral lines that did not appear in the air spectrum were also found, including CN molecular band and C_2 molecular band. What are more, elements natrium(Na) and calcium(Ca) that were not observed in the air spectra were also detected. Especially for Ca, the intensity and number of spectral lines in pesticides significantly increase. Finally, the temperature of the CN molecule was studied. The vibrational temperature of CN molecule in deltamethrin and pesticide were estimated to be 8 800 and 6 200 K respectively, and the rotational temperature to be 8 600 and 5 500 K respectively. The above results indicated that it is feasible to use LIBS technology to monitor pesticides online, and LIBS technology has a promising future in pesticide monitoring.

Keywords Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS); Pesticide; Decis; Deltamethrin

(Received May 11, 2021; accepted Jun. 18, 2021)

* Corresponding authors