

文章编号: 1005-5630(2022)01-0009-06

DOI: 10.3969/j.issn.1005-5630.2022.01.002

基于太赫兹超材料技术低浓度莠去津的快速检测

刘嘉玲, 熊 鑫, 邵咏妮

(上海理工大学 光电信息与计算机工程学院, 上海 200093)

摘要: 除草剂不恰当的处理会导致土壤、水和空气的污染, 并且会通过环境进入食物链, 影响人体健康。莠去津作为常见的除草剂, 在世界范围内的水环境中经常被检测到。目前常用的检测方法主要依赖于大型仪器, 一般需要复杂的预处理, 并且对操作人员的技能要求较高, 难以普及。随着光学材料的发展, 太赫兹超材料技术如今已扩展到越来越多的领域, 常用于识别物质的细微变化。采用太赫兹光谱技术结合超材料检测低质量浓度莠去津溶液(0, 1, 10, 100, 1000 和 2000 $\mu\text{g/L}$), 测得的透射谱经过归一化处理以及拟合分析。实验结果表明, 利用太赫兹光谱技术结合超材料能够精确检测到 1~2124 $\mu\text{g/L}$ 的莠去津质量浓度变化, 有效提高农药检测的灵敏度。

关键词: 太赫兹; 超材料; 莠去津

中图分类号: O 433.4 **文献标志码:** A

Rapid detection of atrazine in low concentration based on terahertz metamaterial technology

LIU Jialing, XIONG Xin, SHAO Yongni

(School of Optical-Electrical and Computer Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

Abstract: Improper treatment of herbicides can cause soil, water and air pollution, and will enter the food chain through the environment, which will affect human health. Atrazine, as a common herbicide, is often detected in the water environment around the world. At present, the main detection methods mainly depend on large instruments, which usually need complex pretreatment, and the skill requirements of operators are high, which is difficult to popularize. With the development of optical materials, terahertz has been expanded to more and more fields, and it is often used to identify the subtle changes of materials. The transmission spectrum of atrazine solution (0, 1, 10, 100, 1000, 2000 $\mu\text{g/L}$) was detected by terahertz spectroscopy and ultra-material. The transmission spectrum was normalized and analyzed by fitting. The experimental results show that the concentration of atrazine in the range of 1-2124 $\mu\text{g/L}$ can be detected accurately by using

收稿日期: 2021-03-22

作者简介: 刘嘉玲(1995—), 女, 硕士研究生, 研究方向为太赫兹光谱学。E-mail: 1183475154@qq.com

通信作者: 邵咏妮(1983—), 女, 副研究员, 研究方向为太赫兹光谱学。E-mail: ynshao@usst.edu.cn

terahertz spectroscopy and the super materials, which can effectively improve the sensitivity of pesticide detection.

Keywords: terahertz; metamaterial; atrazine

引 言

近年来,除草剂被广泛用于破坏或抑制植物的生长^[1]。由于除草剂的毒性和耐久性,不恰当的处理会导致土壤、地下水、河流、湖泊、雨水和空气的污染。农业废水中的除草剂质量浓度有时可高达 500 mg/L,通过环境进入食物链,影响人体健康^[2]。莠去津是一种常见的除草剂,具有杀草谱广、持效期长、防效好、成本低、使用便捷等优点。莠去津的分子式为 $C_8H_{14}ClN_5$,莠去津和环嗪酮、嗪草酮、扑灭通、扑草净和西玛津等都属于三氮苯类光系统 II 抑制类除草剂。它可以抑制水中自养生物光合电子在光系统 II 和光系统 I 之间的流动,也会影响水生生物的生长^[3]。长期高浓度的莠去津摄入会影响动物或人体的内分泌系统、免疫系统和生殖系统,如造成震颤、器官重量的变化以及对心脏和肝脏的损伤^[4]。由于莠去津的水溶性大,易被雨水淋溶,因而其会进入地下水中污染环境,在地下水和地表水中均能检测到^[5]。因此,莠去津的残留检测备受关注。目前主要的检测分析方法为高效液相色谱法^[6]、气相色谱法^[7]、离子色谱法^[8]以及免疫分析法^[9],这些方法主要依赖于大型仪器,虽然可以定量分析除草剂的含量,但仪器价格昂贵、复杂、耗时、劳动密集,并且对操作人员的技能要求较高,不能快速普及^[10-11]。因此急需寻找一种快速灵敏检测农药残留的技术。

波谱技术由于检测速度快、费用低等特点被广泛应用。太赫兹时域光谱 (THz-TDS) 是近年来发展起来的一种利用太赫兹波的吸收特性来分析物质的组成、结构和相互作用的方法^[12]。由于分子和生物分子的分子间和分子内振动处于太赫兹波段^[13],太赫兹波在生物传感应用方面具有巨大的潜力。太赫兹波和远红外线,频率范围为 0.1~20 THz,它同时具有红外和微波特性,与其他光谱技术相比,太赫兹光谱在大分子的振

动能级和转动能级方面具有更多的优势,并且太赫兹光谱具有安全、无损、快速,易穿透等特点^[14]。THz-TDS 能够识别物质的细微变化,在农药残留检测中具有很大的潜力。然而由于太赫兹波的波长比红外、可见光的波长更长,自由空间传播的太赫兹波在微量样品检测方面不具有优势,提高检测灵敏度仍然是当前太赫兹检测技术中的一个难题。目前,利用压片方法测得许多农药在太赫兹振动范围的指纹谱线,但检测灵敏度较低,仅可检测到毫克量级的样品^[15]。随着光子学和材料科学技术的发展,太赫兹技术得到突破性发展,太赫兹辐射技术的应用研究迅速扩展到越来越多的领域。近年来,学者们提出利用不同的光学器件增强太赫兹光谱检测信号以提高检测灵敏度,太赫兹超材料作为太赫兹等离子体器件中的一种,其基本检测原理是,在超材料表面加入样品后,超材料吸收器表面介电环境发生变化,超材料吸收器结构与空气的阻抗匹配关系发生变化,导致谐振峰的频率发生红移,透射峰向较低频(较长波长)方向移动。由于超材料具有很强的场增强效应,能够灵敏地检测非常少量的化学和生物物质,已被应用于检测灵敏度要求较高的领域^[16-19]。Cheng 等^[20]基于超材料技术实现了对不同浓度的病毒和蛋白质亚型的检测,具有优异的灵敏度。因此太赫兹结合超材料技术用于检测农药残留有望显著提高农药残留检测的灵敏度。

为提高莠去津农药残留的灵敏度,本文利用太赫兹技术结合超材料对一系列低浓度的莠去津溶液进行检测,分析了不同质量浓度下莠去津透射谱的变化规律,并对不同质量浓度下的红移进行了分析,结果有助于发展农药残留检测技术。

1 材料与方 法

1.1 实验材料及样本制备

材料:莠去津(质量分数为 90%)购自江苏

瑞邦农药厂有限公司, 用超纯水配制实验所需的莠去津溶液。配置一定浓度的莠去津溶液并进行稀释, 稀释后质量浓度分别为 1, 10, 100, 1000 和 2000 $\mu\text{g/L}$ 。利用压力机(压片机指针显示的压力为 15 MPa)压制 20 mg 莠去津用于太赫兹指纹光谱检测。实验过程中的农药回收率为 90%。

本实验所用的分离谐振环结构的超材料是由上海理工大学太赫兹课题组提供。根据需要其结构参考文献 [21] 进行调整, 谐振峰位置为 1.48 THz。超材料实物图如图 1 所示。

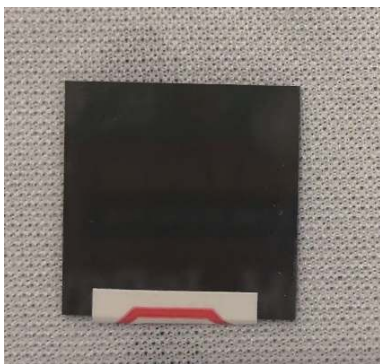


图 1 超材料实物图

Fig. 1 Metamaterial physical drawing

1.2 实验仪器及测量

莠去津纯品的太赫兹吸收光谱使用德国 Bruker 公司生产的傅里叶变换红外光谱仪进行采集, 其中仪器型号为 Vectex80v, 太赫兹吸收光谱的数据采集软件为 OPUS (Bruker, 德国)。光谱有效覆盖区为 $30\sim 680\text{ cm}^{-1}$, 信噪比 (SNR) 优于 10000 : 1, 分辨率为 2 cm^{-1} , 扫描频率 5 kHz, 环境室温约为 $22\text{ }^\circ\text{C}$, 测试过程中样品仓保持真空以减少水蒸气对实验的影响。莠去津纯品太赫兹指纹谱的测量, 在测试前设置空气为背景, 背景和样品扫描次数为 64 次。将莠去津压制为圆片样品, 预先将圆片静置至少半小时, 使得压片的形状和尺寸不再变化。每次波谱采集时将莠去津圆片旋转 120° , 即每片采集 3 个位置, 每个位置收集 4 条谱线, 因此莠去津的太赫兹吸收谱线是 12 条太赫兹波谱的平均。

太赫兹时域波谱系统仪, 型号为 TAS7400。光谱分辨率有 1.9 GHz 和 7.6 GHz 两种选择, 本实验选择高分辨率的 1.9 GHz, 测试模式为 Transmission 透射, 背景扫描 1024 次, 样品扫

描 1024 次, 样本重复测量 3 次, 最后不同浓度莠去津溶液的太赫兹超材料透射谱为 3 次平均后的结果。测试过程中样本仓充入干燥空气以减少水蒸气对实验的影响, 所有测量均在温度为 $22\text{ }^\circ\text{C}$ 、相对湿度小于 3% 的环境中。本仪器主要用于结合超材料测试低浓度农药莠去津溶液, 使用移液枪在超材料上分别滴加 10 μL 配比好的不同质量浓度的莠去津溶液 (0, 1, 10, 100, 1000 和 2000 $\mu\text{g/L}$), 室温下晾干 (置于烘干箱内, 气流加速吹干), 在检测前将校准光源对准太赫兹超材料表面的样品点上, 获取太赫兹时域光谱仪透射模式下的透射谱。

1.3 数据处理

在超材料表面加入样品后, 超材料吸收器表面介电环境发生变化, 导致谐振峰的频率发生红移, 透射峰向较低频 (较长波长) 方向移动。为了分析滴加不同低浓度莠去津溶液的太赫兹超材料透射谱的谐振频率, 太赫兹超材料透射谱常用归一化来预处理。在没有其他因素的影响下, 相对于原始谐振频率的偏移量常常与物质浓度呈线性关系。但实际情况下, 由于环境物质结构等各种因素的共同影响, 线性回归是不足以分析实验结果的, 因此需要将一系列数据调整为非线性表达式。当确定了模型的数学表达式, 非线性回归过程就容易了。本实验选择指数回归进行拟合, 以分析实验中莠去津溶液的质量浓度与频移之间的关系, 同时使用 Levenberg-Marquardt 优化算法来进行迭代, 以找到合适的参数, 使得数据与模型之间的差异最小化。实验所有光谱数据的拟合和归一化使用 origin 软件进行处理。

2 实验结果分析

将质量分数为 90% 的莠去津制成药片状, 放置于傅里叶变换红外光谱仪中, 将所得吸收光谱平均后得到莠去津指纹光谱及其误差棒。如图 2 所示, 在 $1\sim 20\text{ THz}$ 范围内的吸收峰有 2.37, 6.04, 8.12, 9.68, 10.98, 12.42, 13.81, 15.43 和 16.59 THz。此外, 图 2 中曲线上非常小的误差棒反映了太赫兹光谱采集的再现性和准确性, 证

明了太赫兹光谱技术确实可以用于农药指纹谱采集以及浓度分析。

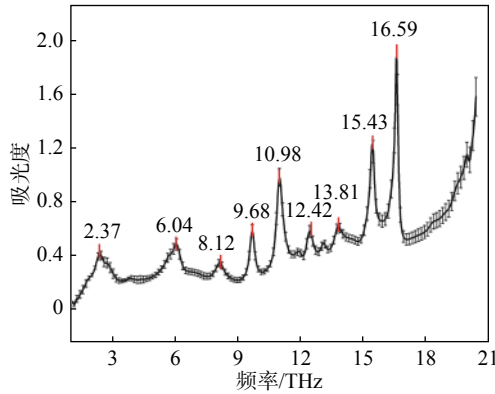
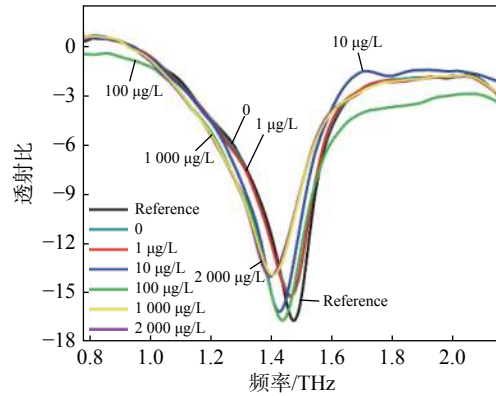


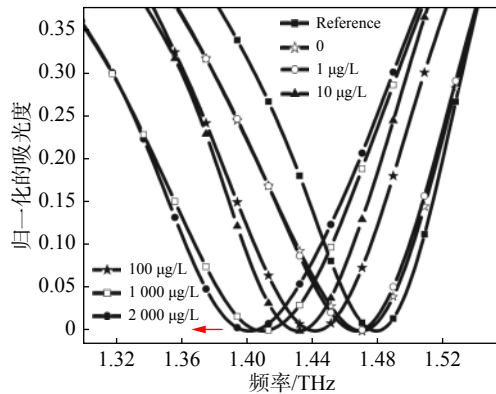
图 2 莠去津太赫兹指纹光谱, 垂直线为误差棒
Fig. 2 Terahertz fingerprint spectrum of atrazine, vertical lines are error bars

对于毫克级别浓度农药的检测, 可以利用太赫兹技术进行检测, 但在应用中, 农药莠去津常常以低质量浓度的形式出现在水体环境中, 而水常常影响太赫兹吸收。最近, 基于超材料研究进展, 超材料被设计应用于微量物质检测, 比如真菌和细菌^[16], 抗生素^[12]等检测。超材料在太赫兹波段的特定频率有强烈吸收, 并且太赫兹吸收器与入射太赫兹波之间有强烈的相互作用, 能够形成较强的电场。本实验超材料结构为分离谐振环结构, 其谐振峰在 1.48 THz, 该超材料可重复使用。根据国家工业规定莠去津溶液排放的质量浓度限制在 1 mg/L, 因此实验设计了质量浓度分别为 0, 1, 10, 100, 1000 和 2000 $\mu\text{g/L}$ 的莠去津溶液。为了说明 THz 光谱结合超材料检测低浓度莠去津溶液的显著能力, 比较了空超材料表面和低浓度莠去津溶液的透射光谱响应, 结果如图 3 所示。图 3(a)为在太赫兹超材料上滴加不同浓度莠去津溶液并干燥后测试的原始透射谱。为了更容易看出不同浓度的变化, 将超材料吸收器谐振峰最低点进行了归一化处理, 图 3(b)是归一化后的结果。因此, 由图 3(b)可以看出, 随着莠去津溶液质量浓度的上升, 超材料吸收器谐振峰的频率发生红移, 这与大多数超材料添加样品后出现的红移结果一致。

值得注意的是, 在莠去津溶液上升到一定浓度后, 偏移量变化的趋势在减小。从图 3(b)的透射光谱可以看出: 相较于莠去津质量浓度为 0 $\mu\text{g/L}$



(a) 不同浓度莠去津的太赫兹超材料透射谱



(b) 归一化后的太赫兹超材料透射谱

图 3 滴加不同质量浓度莠去津溶液并干燥后测得的太赫兹超材料透射谱

Fig. 3 Terahertz metamaterial transmission spectra measured after drying atrazine solutions at different concentrations

的透射谱, 莠去津溶液质量浓度为 1 $\mu\text{g/L}$ 的透射光谱谐振频率变化速率较低; 相较于 1000 $\mu\text{g/L}$ 的莠去津透射谱, 莠去津溶液浓度为 2000 $\mu\text{g/L}$ 的透射光谱谐振频率变化速率也较低, 前者可能是检测限控制的原因, 由于时域光谱测量系统的灵敏度和超材料结构受到限制, 后者出现的原因需要进一步分析, 但是在莠去津溶液质量浓度在 10~1000 $\mu\text{g/L}$ 之间, 透射光谱的偏移比较明显。为了分析这种变化规律, 将超材料吸收器谐振峰的频移与莠去津样品浓度进行了指数拟合, 拟合图如图 4 所示。将每个质量浓度最低点即每个质量浓度的谐振峰位置相对于参考谐振频率位置计算偏移量, 就是谐振峰偏移量, 加入莠去津溶液后, 谐振峰偏移量最大为 78 GHz。将莠去津溶液质量浓度设为 x , 偏移量设为 y , 在 origin 中作出点图, 选择 origin 菜单的分析—拟合—指数拟合进行拟合, 拟合类别为 Exponential, 函

数为 ExpAssoc (two-phase exponential association equation), 迭代算法为 Levenberg-Marquardt 优化算法, 迭代次数为 14, 从图中可看出莠去津的浓度与超材料吸收器谐振峰的频移成正相关关系。其中得到的回归方程为

$$y = 5.81 + 38.47 * [1 - \exp(-x/5.42)] + 45.20 * [1 - \exp(-x/1454.01)] \quad (1)$$

相关系数 R^2 达到 0.96。

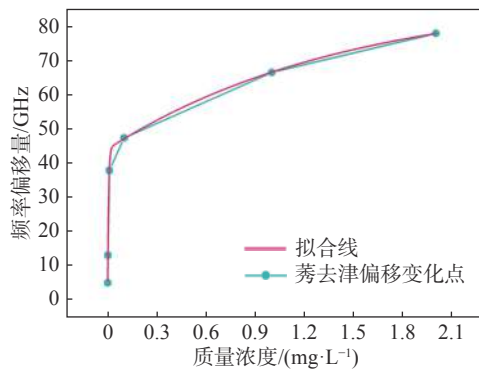


图 4 超材料谐振峰的频移与样品浓度的拟合图

Fig. 4 Fit diagram of frequency shift of metamaterial resonance peak and sample concentration

在超材料表面的空间, 距离超材料表面距离越大, 电场强度越小。因此, 超材料谐振峰频移的速率会随着样品厚度的增加而下降。从图 4 可以看到: 当质量浓度到达 $100 \mu\text{g/L}$ 左右, 这个范围的低质量浓度曲线的斜率较高, 即谐振峰频移的速率较高, 因此检测灵敏度也较高; 之后, 随着浓度的增加, 斜率逐渐减小, 即谐振峰频移的速率比 $0 \sim 100 \mu\text{g/L}$ 范围的频移速率低, 表明检测灵敏度也相对在减少。通过公式计算, 利用太赫兹技术结合超材料可以灵敏地检测到 $1 \sim 2124 \mu\text{g/L}$ 的莠去津浓度。因此, 利用太赫兹技术结合超材料检测农药残留可以有效地提高检测灵敏度, 由于超材料的性质, 农药的回收率基本在 95% 以上。

3 结 论

使用超材料吸收器可以增强太赫兹波与样品之间的相互作用, 并且能够利用超材料吸收器谐振峰的频移信号对样品进行定量检测分析。国家工业规定莠去津溶液排放的质量浓度限制在 1 mg/L , 本文提出用太赫兹光谱技术结合超材料

检测低质量浓度莠去津溶液, 检测范围为 $1 \sim 2124 \mu\text{g/L}$, 并且能够有效地提高农药莠去津检测灵敏度。在未来的工作中, 将继续增加不同农药品种, 研究超材料对不同农药的检测适配性, 并且还将混合不同品种农药进行混合的检测, 为将来农药检测提供新的解决思路。

参考文献:

- [1] 杨炜春. 几种典型有机污染物的环境行为研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2004.
- [2] 周顺, 杨元勇, 韩菲. 水中阿特拉津检测方法的比较研究 [J]. 科技展望, 2016, 26(29): 35 – 37.
- [3] CHALIFOUR A, LEBLANC A, SLENO L, et al. Sensitivity of *Scenedesmus obliquus* and *Microcystis aeruginosa* to atrazine: effects of acclimation and mixed cultures, and their removal ability [J]. Ecotoxicology, 2016, 25(10): 1822 – 1831.
- [4] 何为, 孙世群, 郑海军. 地表水中阿特拉津检测方法的研究 [J]. 环境科学与管理, 2012, 37(4): 149 – 151.
- [5] 秦旭. 农田土壤镉与莠去津复合污染钝化修复效应研究 [D]. 北京: 中国农业科学院, 2019.
- [6] 崔彦丽, 谭头云, 岑江杰, 等. 高效液相色谱法测定土壤中莠去津 [J]. 现代农药, 2019, 18(2): 29 – 31.
- [7] 周艳明, 孙鑫. 气相色谱法同时测定水果中氯草定、恶草酮、莠去津 3 种除草剂残留 [J]. 食品工业科技, 2009, 30(6): 333 – 335.
- [8] 蒋银土, 朱岩, 郭莹莹, 等. 离子色谱法测定三嗪类除草剂 [J]. 浙江大学学报: 理学版, 2001, 28(5): 533 – 536.
- [9] 杨阳, 刘霞, 毛禄刚, 等. 食品中莠去津残留检测方法的研究进展 [J]. 食品安全质量检测学报, 2014, 5(2): 316 – 322.
- [10] FARRAN A, RUIZ S, SERRA C, et al. Comparative study of high-performance liquid chromatography and micellar electrokinetic capillary chromatography applied to the analysis of different mixtures of pesticides [J]. Journal of Chromatography A, 1996, 737(1): 109 – 116.
- [11] PADRÓN-SANZ C, HALKO R, SOSA-FERRERA Z, et al. Combination of microwave assisted micellar extraction and liquid chromatography for the determination of organophosphorous pesticides in soil samples [J]. Journal of Chromatography A, 2005, 1078(1/2): 13 – 21.

- [12] LI B, BAI J P, ZHANG S J. Low concentration noroxin detection using terahertz spectroscopy combined with metamaterial[J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2021, 247: 119101.
- [13] MATHANKER S K, WECKLER P R, WANG N. Terahertz (THz) applications in food and agriculture: a review[J]. *Transactions of the ASABE*, 2013, 56(3): 1213 – 1226.
- [14] PENG Y, SHI C J, XU M Q, et al. Qualitative and quantitative identification of components in mixture by terahertz spectroscopy[J]. *IEEE Transactions on Terahertz Science and Technology*, 2018, 8(6): 696 – 701.
- [15] SUZUKI T, OGAWA Y, KONDO N. Application of THz spectroscopy to pesticide detection[C]//35th International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves. Rome: IEEE, 2010: 1-2.
- [16] PARK S J, HONG J T, CHOI S J, et al. Detection of microorganisms using terahertz metamaterials[J]. *Scientific Reports*, 2014, 4: 4988.
- [17] XIE L J, GAO W L, SHU J, et al. Extraordinary sensitivity enhancement by metasurfaces in terahertz detection of antibiotics[J]. *Scientific Reports*, 2015, 5: 8671.
- [18] QIN B Y, LI Z, HU F R, et al. Highly sensitive detection of carbendazim by using terahertz time-domain spectroscopy combined with metamaterial[J]. *IEEE Transactions on Terahertz Science and Technology*, 2018, 8(2): 149 – 154.
- [19] 展鹏, 蔡斌, 唐军. 基于纳米复合材料的太赫兹滤波器研究 [J]. *上海理工大学学报*, 2017, 39(2): 154 – 158, 164.
- [20] CHENG D, HE X, HUANG X L, et al. Terahertz bio-sensing metamaterial absorber for virus detection based on spoof surface plasmon polaritons[J]. *International Journal of RF and Microwave Computer - Aided Engineering*, 2018, 28(7): e21488.
- [21] GENG Z X, ZHANG X, FAN Z Y, et al. A route to terahertz metamaterial biosensor integrated with microfluidics for liver cancer biomarker testing in early stage[J]. *Scientific Reports*, 2017, 7(1): 16378.

(编辑: 张 磊)