

基于金、银溶胶的表面增强拉曼光谱法测定苹果中马拉硫磷含量对比研究

刘翠玲, 苗雨晴, 孙晓荣, 赵琦

(北京工商大学计算机与信息工程学院, 北京 100048)

摘要: 使用共焦显微拉曼光谱仪, 结合表面增强拉曼散射技术, 将含有农药马拉硫磷的苹果汁样本进行一定的前处理后, 分别采集其基于金、银溶胶的表面增强拉曼光谱, 结合逐步多元线性回归方法对两种光谱分别进行数学建模分析。结果表明, 在0.01~0.5 mg/kg的线性范围内, 基于金溶胶所建立的模型相关系数(R^2)为0.999 6, 校正标准差为0.001 86 mg/kg, 真实值与拟合值差异最大不超过0.003 mg/kg, 而基于银溶胶所建立的模型相关系数(R^2)为1, 校正标准差为0.000 78 mg/kg, 真实值与拟合值差异最大不超过0.001 2 mg/kg, 预测标准差分别为0.213 mg/kg和0.146 mg/kg, 银溶胶效果优于金溶胶。

关键词: 表面增强拉曼散射; 逐步多元线性回归; 金溶胶; 银溶胶; 马拉硫磷

Determination of Malathion in Apple Fruit Based on Surface Enhanced Raman Scattering on Golden vs Silver Sols

LIU Cui-ling, MIAO Yu-qing, SUN Xiao-rong, ZHAO Qi

(College of Computer and Information Engineering, Beijing Technology and Business University, Beijing 100048, China)

Abstract: Confocal Raman micro-spectrometry combined with surface enhanced Raman scattering (SERS) was used for collecting surface enhanced Raman spectra of apple samples containing the pesticide malathion. Stepwise multiple linear regression (SMLR) method was used to build two mathematical models for quantitative analysis based on golden and silver sols, respectively. The results showed that within the linear range of 0.01–0.5 mg/kg, the correlation coefficient of the gold sol model was 0.999 6, with root mean square error of calibration (RMSEC) of 0.001 86 mg/kg, and the maximum difference between the actual and calculated values was less than 0.003 mg/kg. The correlation coefficient of the silver sol model was 1, with RMSEC of 0.000 78 mg/kg, and the maximum differences between the actual and calculated value did not exceed 0.001 2 mg/kg. The prediction standard deviations for the golden and silver sol models were 0.213 mg/kg and 0.146 mg/kg, respectively. These results indicate that the effect of silver sol in quantitative analysis of malathion is better than that of gold sol.

Key words: surface enhanced Raman scattering (SERS); stepwise multiple linear regression (SMLR); golden(Au) sol; silver (Ag) sol; malathion

中图分类号: TS207.53

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630 (2014) 20-0198-04

doi:10.7506/spkx1002-6630-201420039

马拉硫磷(分子式 $C_{10}H_{19}O_6PS$, 相对分子质量330.36)是一种在农业上应用较广的高效、低毒、接触性有机磷类杀虫剂, 具有触杀、胃毒、熏蒸等作用, 常用于防治各类水果蔬菜虫害。由于其应用较广, 用量较大, 是我国农产品安全中的必检项目之一。目前国标中规定马拉硫磷在苹果中的最高含量为2 mg/kg^[1], 检测方法主要有气相色谱、气质联用和高效液相色谱法^[2]。这些方法虽具有较高的灵敏度和精度, 但因仪器复杂、价格

昂贵、操作繁琐等原因而不能满足现场快速检测需要^[3], 与传统方法项目相比, 光谱检测技术则为农产品中农药残留的检测提供了一种快速、无损、绿色的新检测途径, 有效的避免了上述方法的缺点。

本实验基于金和银溶胶的表面增强拉曼光谱法对苹果汁中马拉硫磷含量测定进行了对比研究。拉曼光谱法是一种新兴的光谱检测技术, 近年来在珠宝、能源、医学、材料、食品、公安刑侦等^[4-12]分析领域得到了大量的

收稿日期: 2014-05-13

基金项目: 北京市教委科研计划重点项目(KZ201310011012); 北京市教委科技创新平台项目(PXM_2012_014213_000023); 北京市自然科学基金资助项目(4142012)

作者简介: 刘翠玲(1963—), 女, 教授, 博士, 主要从事智能测量技术与数据处理、系统建模与仿真方法研究、智能控制方法研究。E-mail: liucl@btbu.edu.cn

应用。在对拉曼光谱的实际研究中,表面增强拉曼散射(surface enhanced Raman scattering, SERS)技术由于其高探测灵敏度、高分辨率、可猝灭荧光、训练样本数量少、可测样本形态多样和不受强极性溶剂的干扰等优势等优点^[13-14],在检测农药残留方面也受到了较多关注^[15-20]。但是目前采用该技术检测果蔬中农药残留时,还没有统一的前处理步骤及数据建模方法。SERS技术的发展与选取的基底材料的性质密切相关^[21],常用的拉曼表面增强剂多为贵金属金或银溶胶,但由于目前无论是化学增强机理还是物理增强机理,都还未能给出SERS现象的完整解释^[22],所以不同表面增强剂的适用对象也尚无定论。众多拉曼光谱仪器中,显微拉曼光谱仪使光源、探测器、样品三点共轭聚焦,消除杂散光,可在微区(1~2 μm)的范围内测到微克到纳克量级的物质,并可通过电荷耦合元件检测器和TV监视仪将聚焦位置的拉曼光谱以图像的形式清晰地显示出来,如此高的灵敏度及可视化技术使得以前难以实时实地测试微量及痕量物质成为可能^[23-25]。基于上述情况,本研究采用共焦显微拉曼光谱仪并结合SERS技术,对样本进行一定的前处理后,分别采集其基于金、银溶胶的两种表面增强拉曼光谱,结合逐步多元线性回归(stepwise multiple linear regression, SMLR)方法探索了SERS效应定量分析马拉硫磷的可行性及准确性,以期利用SERS效应进行农药残留量快速无损检测提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料、试剂与仪器

有机苹果 市购。

甲醇中马拉硫磷溶液标准物质:标准值1.00 mg/mL,相对标准不确定度($k=2$)为4%,置于冷藏室中避光保存,使用前于室温(20 ± 3) $^{\circ}\text{C}$ 平衡,购自中国计量科学研究院标准物质所。表面增强剂:Easy Peak(舒峰TM)科研型1号金溶胶和2号银溶胶 上海纳腾仪器公司; C_{18} 、PSA(均为分析纯) 国药集团化学试剂有限公司。

DXR激光共焦显微拉曼光谱仪。

1.2 方法

1.2.1 仪器参数设置

激光波长780 nm,激光能量20 mW,光栅400 lines/mm,光阑50 μm 狭缝,估计分辨率4.7~8.7 cm^{-1} ,采集曝光时间5 s,荧光修正,用聚乙烯对拉曼光谱仪进行峰位校准。

1.2.2 标准溶液制备及待测样本前处理

1.2.2.1 标准溶液

将1 mg/mL的马拉硫磷标准溶液用乙腈稀释配制为0.01、0.05、0.1、0.25、0.5 mg/kg系列的标准溶液。

1.2.2.2 样本制备

将苹果用去离子水洗净晾干后粉碎,并取其汁液为

背景,配制马拉硫磷质量分数在0.1~3.1 mg/kg的梯度样本9个作为预测样本,该质量分数范围分布在国标最大残留量2 mg/kg附近,具有实际意义。

1.2.2.3 样本前处理方法

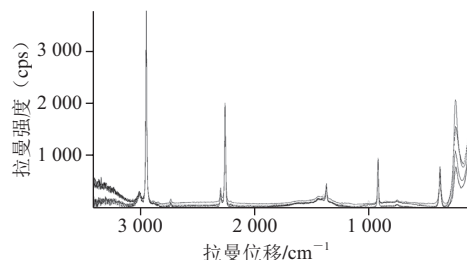
取10 mL配制好的预测样本,加入10 mL乙腈,充分振荡后,加入200 mg无水硫酸镁和5 g氯化钠,充分振荡1 min后,打开盖子放气,然后3 000 r/min离心5 min,取1 mL上层清液于装有0.05 g C_{18} 和0.05 g PSA的离心管中,充分振荡30 s,静置1 min,取上层清液过0.22 μm 微孔滤膜后匀浆提取后待测。每个样本提取两个平行样本,为提高预测数据的准确性,保证待测样本质量分数包含在标准模型范围内,马拉硫磷质量分数较高的样本根据其实际值进行适当稀释后再进行测量。

1.3 光谱数据采集

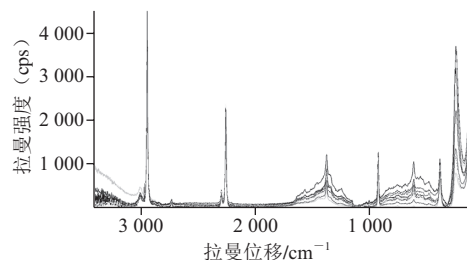
分别取标准溶液样本及处理好的预测样本300 μL 分别与金、银溶胶的两种拉曼表面增强剂按1:1的体积比混合均匀后注入液体池中,在室温及光照环境相对恒定的条件下采集光谱待分析。

2 结果与分析

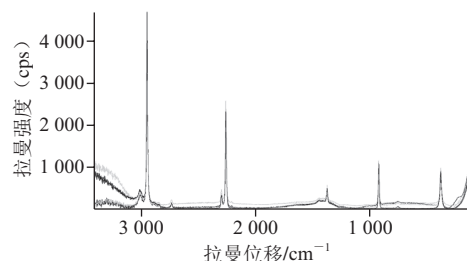
2.1 光谱预处理



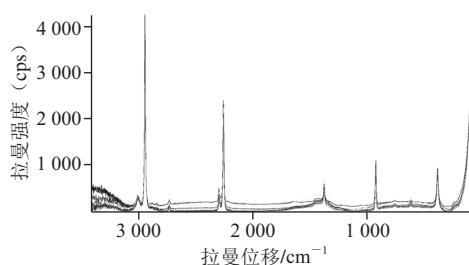
a.标准溶液表面增强拉曼光谱(金溶胶)



b.待测样本表面增强拉曼光谱(金溶胶)



c.标准溶液表面增强拉曼光谱(银溶胶)



d.待测样本表面增强拉曼光谱(银溶胶)

图1 基于Ag和Au溶胶的表面增强拉曼光谱

Fig.1 Surface enhanced Raman spectra based on golden and silver sols

从图1可以看出,对于成分比较纯净的标准溶液,金溶胶和银溶胶增强效果都较好,但基于金溶胶的表面增强拉曼光谱尾部漂移较明显;对于从苹果汁中提取的待测样本,基于金溶胶的表面增强在 $1\ 600\sim 1\ 100$ 、 $900\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 两个波段处产生明显的干扰峰,且尾部漂移也较为明显。

为消弱背景噪声的干扰和检测环境变化带来的影响,提高模型的精度和适用性,本研究对所采集到的光谱先进行荧光修正,然后一阶倒数+卷积平滑+分段线性修正的方法对光谱进行预处理,预处理后的光谱如图2所示。

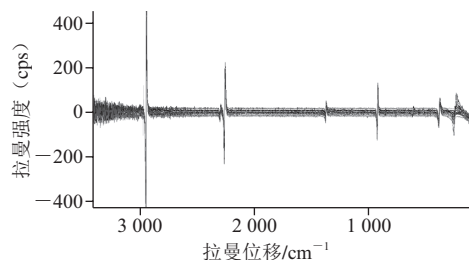


图2 预处理后的光谱

Fig.2 Pretreated spectra

由图2可以看到,预处理对 $1\ 600\sim 1\ 100$ 、 $900\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 两个波段处产生的干扰峰修正效果较好。

2.2 标准模型的建立

将2.1节预处理后的基于金溶胶的标准溶液的表面增强拉曼光谱采用SMLR方法建立马拉硫磷的标准模型,结果如图3所示。

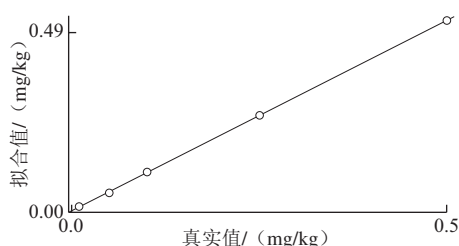


图3 马拉硫磷标准溶液曲线(金溶胶)

Fig.3 Standard curve of malathion based on golden sol

从图3可以看到,马拉硫磷标准模型的线性关系较好,相关系数(R^2)为0.999 6,校正标准差(root-mean-square error of calibration, RMSEC)为0.001 86 mg/kg。其真实值-拟合值残差图如图4所示,结果表明真实值与拟合值的差异较小,最大不超过0.003 mg/kg,精度很高。

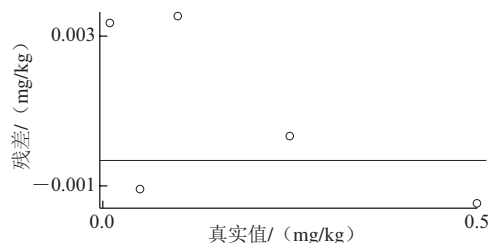


图4 真实值-拟合值残差图(金溶胶)

Fig.4 Residual plot of actual vs predicted values based on golden sol

同样,将2.1节预处理后的基于银溶胶的标准溶液的表面增强拉曼光谱采用SMLR方法建立马拉硫磷的标准模型,模型如图5所示。

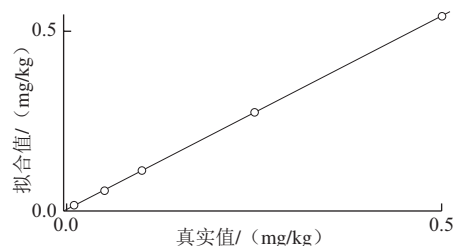


图5 马拉硫磷标准溶液曲线(银溶胶)

Fig.5 Standard curve of malathion based on silver sol

从图5可以看到,基于银溶胶的马拉硫磷标准模型的线性关系及真实值与拟合值的差异也均较理想,相关系数(R^2)为1, RMSEC为0.000 78 mg/kg,最大残差不超过0.001 2 mg/kg(图6)。

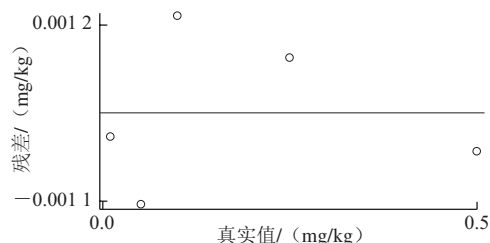


图6 真实值-拟合值残差图(银溶胶)

Fig.6 Residual plot of actual vs predicted values based on silver sol

2.3 模型预测能力分析

采用2.2节建立的两种数学模型分别对处理好的预测样本进行检验,结果如表1、2所示。

以上结果表明,无论是金溶胶还是银溶胶做表面增强剂,标准模型的建模统计及拟合效果都较好。两种模型对实际样本的预测准确度较之标准样本稍低,但仍具

有实际意义。经对比发现,基于银溶胶的实际样本预测效果比金溶胶更精确,模型的预测标准差(root-mean-square error of prediction, RMSEP)分别为0.146 mg/kg和0.213 mg/kg。造成这一结果的原因从图1可以看出,标准样本的两种增强光谱并无明显差异,但待测样本基于金溶胶的增强光谱在1 600~1 100、900~400 cm^{-1} 两个波段处有明显的干扰峰,这可能是由于从实际样本萃取的待测液会残留少量杂质,如苹果微粒、 C_{18} 等,而金溶胶的对这些物质的荧光猝灭效应相对较差,加大了荧光干扰而产生的。

表1 样本预测结果(金溶胶)
Table 1 Actual vs Predicted results based on golden sol

	mg/kg								
实验次数	1	2	3	4	5	6	7	8	9
真实值	0.10	0.21	0.36	0.55	0.78	1.05	1.36	2.00	2.50
预测值	0.22	0.33	0.51	0.40	1.01	0.79	1.48	1.68	2.81
RMSEP	0.213								

表2 样本预测结果(银溶胶)
Table 2 Actual vs predicted results based on silver sol

	mg/kg								
实验次数	1	2	3	4	5	6	7	8	9
真实值	0.10	0.21	0.36	0.55	0.78	1.05	1.36	2.00	2.50
预测值	0.16	0.43	0.56	0.68	0.65	0.88	1.47	1.85	2.44
RMSEP	0.146								

3 结 论

本实验对含有马拉硫磷的苹果汁中萃取的样本进行定量分析,建立了基于金、银溶胶的两种表面增强拉曼光谱的马拉硫磷定量分析数学模型,实验表明表面增强拉曼光谱技术快速分析微量农药残留量时具有较高的可行性和准确性,且与金溶胶相比,银溶胶作为表面增强剂的效果更好,可将实际样本的RMSEP提高31.5%,更适用于马拉硫磷的定量检测,因此在进行类似研究中,要关注表面增强剂对实验结果的影响,选择合适的实验试剂。

参考文献:

[1] GB 2763—2012 食品中农药最大残留限量[S].

- [2] NY/T 761—2008 蔬菜和水果中有机磷、有机氯、拟除虫菊酯和氨基甲酸酯类农药多残留的测定[S].
- [3] 何玲, 王李斌. 农药残留检测技术进展[J]. 农药科学与管理, 2012, 33(2): 20-24.
- [4] 谢劫, 饶之帆, 董鹏. 仿宝石塑料材料的拉曼光谱分析[J]. 光谱实验室, 2012, 29(6): 3672-3676.
- [5] 朱华东, 罗勤, 周理, 等. 激光拉曼光谱及其在天然气分析中的应用展望[J]. 天然气工业, 2013, 33(11): 110-114.
- [6] 董海胜, 张丽芬, 钟悦, 等. 拉曼光谱结合偏最小二乘法测定血清胆固醇含量[J]. 光谱学与光谱分析, 2013, 33(5): 25-27.
- [7] NAJMAEI S, LIU Z, AJAYAN P M, et al. Thermal effects on the characteristic Raman spectrum of molybdenum disulfide (MoS_2) of varying thicknesses[J]. Applied Physics Letters, 2012, 100(1): 1-4.
- [8] 赵宇翔, 彭少杰, 赵健丰. 表面增强拉曼光谱法快速检测牛奶中的三聚氰胺[J]. 乳业科学与技术, 2001, 24(1): 27-29.
- [9] 陈倩, 李沛军, 孔保华. 拉曼光谱技术在肉品科学研究中的应用[J]. 食品科学, 2012, 33(15): 307-313.
- [10] LAHFID A, BEYSSAC O, DEVILLE E, et al. Evolution of the raman spectrum of carbonaceous material in low-grade metasediments of the Glarus Alps (Switzerland)[J]. Terra Nova, 2010, 22(5): 354-360.
- [11] 郝勇, 孙旭东, 耿响. 拉曼光谱法定量分析山茶油中脂肪酸[J]. 食品科学, 2013, 34(18): 137-140.
- [12] 欧阳思怡, 叶冰, 刘燕德. 表面增强拉曼光谱法在农药残留检测中的研究进展[J]. 食品与机械, 2013, 29(1): 243-246.
- [13] LONG D A, LONG D A. Raman spectroscopy[M]. New York: McGraw-Hill, 1977.
- [14] LE R U, ERIC C, ETCHEGOIN P G. Quantifying SERS enhancements[J]. MRS Bulletin, 2013, 38(8): 631-640.
- [15] 张丹, 王俊红. 蔬菜和水果的显微激光拉曼光谱研究[J]. 光谱实验室, 2010, 27(4): 1389-1392.
- [16] 梁鲁宁, 林雷祥, 董永宪, 等. 拉曼光谱法鉴别常见炸药[J]. 刑事技术, 2003(5): 13-16.
- [17] CARRILLO-CARRIÓN C, SIMONET B M, VALCÁRCEL M, et al. Determination of pesticides by capillary chromatography and SERS detection using a novel Silver-Quantum dots "sponge" nanocomposite[J]. Journal of Chromatography A, 2012, 1225(2): 55-61.
- [18] 李晓舟, 于壮. SERS技术用于苹果表面有机磷农药残留的检测[J]. 光谱学与光谱分析, 2013, 33(10): 2711-2714.
- [19] 陈蓓蓓, 陆洋. 表面增强拉曼光谱技术在食品安全快速检测中的应用[J]. 贵州科学, 2012, 30(6): 24-29.
- [20] LIU Bin, ZHOU Peng, LIU Xiaoming, et al. Detection of pesticides in fruits by surface-enhanced Raman spectroscopy coupled with gold nanostructures[J]. Food and Bioprocess Technology, 2013, 6(3): 710-718.
- [21] 季兴宏, 浦绍瑞, 付双钦. $\text{Ag}/\text{双晶TiO}_2$ 作为表面增强拉曼散射基底的性能研究[J]. 涂料工业, 2014, 44(3): 14-18.
- [22] 丁松园, 吴德印, 杨志林, 等. 表面增强拉曼散射增强机理的部分研究进展[J]. 高等学校化学学报, 2008, 29(12): 2569-2581.
- [23] 张鹏翔. 物性的光散射研究[J]. 物理, 1987, 16(8): 505-512.
- [24] 刘燕德, 刘涛, 孙旭东, 等. 拉曼光谱技术在食品质量安全检测中的应用[J]. 光谱学与光谱分析, 2010, 30(11): 3007-3012.
- [25] 王志海. 激光拉曼光谱仪简介[J]. 西北地质, 2010, 43(2): 168.