

# 基于表面增强拉曼光谱的饮用水中 有机磷农药残留快速检测研究

陈俊安\*

(金仓农业科技(上海)有限公司, 上海 201400)

**摘要:**为解决现阶段有机磷农药检测流程复杂且准确性不足的问题,实现饮用水中有机磷农药残留的快速检测。本文提出基于表面增强拉曼光谱的检测方法,分析表面增强拉曼光谱的检测作用能力,并利用硝酸银、柠檬酸三钠、SERS基底材料等试剂与材料设计实验检测方法。通过实验验证了基于表面增强拉曼光谱的方法能够对饮用水中的有机磷农药残留进行有效检测。结果表明该方法可实现饮用水中有机磷农药残留的快速检测,为解决有机磷农药残留所带来的食品安全与环境污染问题的检测环节提供了一种有效途径,具有重要的实际应用价值。

**关键词:**表面增强拉曼光谱; 饮用水; 农药残留; 有机磷检测

## 0 引言

有机磷农药作为一种特殊的硫代磷酸酯化合物,是使用最为广泛的杀虫剂。相较于其他类型的农药,有机磷农药的种类更丰富、杀虫能力更强,有助于提高农作物的产量、保障农产品的正常生长<sup>[1]</sup>。然而,在农业生产过程中,施用的农药直接或间接残存于生物体之中,而随着生态循环的不断进行,这些农药在饮用水中大量降解,其产生的毒性甚至可能比农药原本更强,不但危害自然环境,还会对人体健康造成严重影响。因此,对饮用水中有机磷农药残留量的有效检测极为重要<sup>[2]</sup>。现阶段针对有机磷农药的检测方法存在流程复杂、准确性不足等问题,难以满足实际需求。本文旨在探讨基于表面增强拉曼光谱的饮用水中有机磷农药残留快速检测方法,为解决有机磷农药残留所带来的食品安全与环境污染问题提供一种高效、准确的检测手段,为相关领域的研究与应用提供参考与支持。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验仪器

表面增强拉曼光谱仪(奥谱天成 ATR3010);透射电子显微镜(Tecnaig2F30S-Twin型高分辨率透射电子显微镜);紫外-可见分光光谱仪(CARY100紫外-可见分光光谱仪);

磁力搅拌器(JOANLAB HS5C数显磁力搅拌器);离心机(Sorvall Legend X1);旋转蒸发仪(东京理化旋转蒸发仪N-1300V);超纯水系统(Milli-Q Advantage A10);分析研磨机(LD-QM2L)。

### 1.2 试剂与材料

实验所需试剂与材料的名称、规格如表1所示。

### 1.3 实验样品制备

#### (1)有机磷农药的标准光谱分析

利用无水硫酸钠对含有有机磷农药的饮用水萃取液进行脱水处理,并将脱水后的液体收集于浓缩瓶中<sup>[3]</sup>。将SERS基底材料置于分析研磨机上,向其中滴入适量的有机磷农药浓缩液,并利用表面增强拉曼光谱仪分析该溶液的标准光谱。

#### (2)水样采集与保存

利用氢氧化钠与柠檬酸三钠试剂调节实验水样的pH值,使其保持在5~8,调节过程中,利用透射电子显微镜对溶液的pH变化情况进行监测,然后将混合溶液转移至棕色磨口具塞玻璃瓶中。每批水样应采集一个全程序空白的样品,以用作同批次实验用水的替代品。对于采集所得水样进行冷藏、避光保存。

#### (3)水样萃取

量取1L的饮用水样品至分液漏斗中,向其中滴入气

\* 通信作者: 陈俊安, 硕士, 研究方向为质量分析、研发分析、制剂研发等。E-mail: chowyunfat267@163.com

代磷酸三丁酯溶液以用于模拟有机磷农药在饮用水中的残留<sup>[4]</sup>。向水样中加入氯化钠，利用磁力搅拌器进行充分振荡直至其完全溶解。加入去离子水后，振摇 2 min，再将混合溶液置于离心机中，静置分层后，将萃取液转移至相应容器中。重复多次萃取，并合并所有萃取液。

#### (4) 萃取液浓缩与定容

将萃取液经无水硫酸钠的脱水处理后，收集于浓缩瓶中，利用正己烷-丙酮(1:1)溶液将萃取液定容至

1.0 mL，再加入 5.0 μL 内标标准贮备液，将混合后溶液平均分成两份，并将其分别作为待测样品 1、样品 2。

#### (5) 饮用水样品的光谱分析

将合并后的萃取液滴入 SERS 基底材料中，利用表面增强拉曼光谱仪分析该溶液的光谱。

#### (6) 非目标光谱去除

借助紫外光谱仪对萃取液试样中的非目标光谱进行去除处理。

表 1 实验试剂与材料

试剂名称	纯度	生产厂家	材料名称	规格	生产厂家
硝酸银	99%	上海阿拉丁生化科技股份有限公司	SERS 基底材料	纳米孔阵列	深圳超时代材料科技有限公司
柠檬酸三钠	99.5%	国药集团化学试剂有限公司	磁力搅拌子	橄榄形	上海精科实业有限公司
氯化钠	99.8%	上海麦克林生化科技有限公司	离心管	50 mL	美国康宁公司
氢氧化钠	99.8%	国药集团化学试剂有限公司	滤纸	0.15 mm	德国默克公司
氘代磷酸三丁酯	99%	上海阿拉丁生化科技股份有限公司	移液器	2 L	德国艾本德公司
去离子水	99.8%	上海麦克林生化科技有限公司	移液器	20~200 μL	德国艾本德公司
正己烷-丙酮溶液	1:1	国药集团化学试剂有限公司	浓缩瓶	5 mL	美国康宁公司

### 1.4 检测方法

#### (1) 光谱预处理

在建立检测数据库之前，应对拉曼光谱进行预处理<sup>[5-6]</sup>。预处理过程中需要注意光谱向量和拟合参数的粗糙度关系，如果粗糙度水平过低，会导致处理后的光谱数据严重失真，使检测结果与原始数据的差距过大<sup>[7]</sup>。通常情况下，使用拟合参数的差分水平来衡量光谱向量的粗糙度。假设  $p$  是拉曼光谱矩阵中的原始数据， $o$  是光谱向量， $i$  是拟合参数，粗糙度  $\chi$  可以用光谱向量与拟合参数之差的平方和表示， $\alpha$  表示线性代数指标，计算式为：

$$\chi = \sum_{\alpha=1}^{+\infty} \frac{1}{p} (o-i)^2 \quad (1)$$

为了使光谱粗糙度与失真度同时取得最小值，对失真度参量  $\delta$  进行最小化运算，进而推导光谱预处理表达式如式(2)：

$$Y = -|(\gamma - \varphi) \times 2E|^\delta \quad (2)$$

$\gamma$  表示光谱调节参数， $\varphi$  表示拉曼效应参数， $E$  表示光谱矩阵增强向量。 $\gamma - \varphi$  是保证表面增强拉曼光谱平滑度的核心权重指标，其计算值越大表示光谱越平滑，越小表示检测参量的取值越接近光伏矩阵中的原始数据，在检测实验中对紫外光谱仪所发出光谱的平滑程度起到了一定的衡量作用<sup>[8]</sup>。

#### (2) 特征峰位提取

拉曼光谱特征峰位的提取<sup>[9]</sup>是为了根据光谱矩阵中原

始数据的局部极值确定脊线所在位置。将脊线作为识别峰，然后对饮用水样品中的有机磷农药残留量进行化验，最后将所得检验结果与识别峰标准值进行对比<sup>[10]</sup>。若识别峰标准值与检验结果的数值分别相同，则表示当前检测的可信度较高。设  $\varepsilon$  表示脊线偏移常数， $r_{\max}$  表示光谱矩阵中原始数据的局部极值， $\phi$  表示样品检验参数， $W$  表示识别值的标准向量，联立公式(2)，可将表面增强拉曼光谱的特征峰位提取表达式定义为：

$$Q = \frac{1}{\sqrt{\phi W}} \left[ 1 - \left( \frac{\varepsilon}{r_{\max}} \right)^2 \right] Y \quad (3)$$

为达到提取有效检测信号的目的，提取拉曼光谱特征峰位时，应结合目标样品的光谱反应选择相应的基底函数。

#### (3) 光谱建模

通过单变量分析建立一元线性回归模型，确定有机磷农药的真实残留量。利用公式(4)和(5)建立回归模型，通过交叉运算确定目标检测物的真实浓度值<sup>[11]</sup>，确保检测结果的准确性。规定待测物标准浓度为  $g_0$ ， $\lambda$  表示一元线性回归系数， $\tilde{h}$  表示待测物的单变量定义项， $\kappa$  表示目标待测物的光谱强度值。基于该参量所定义的回归模型表达式为：

$$F(g_0) = \lambda \tilde{h} + \frac{\kappa g_0}{Q} \quad (4)$$

用  $g_1$  表示目标样品在拉曼光谱中的浓度谱值，基于该参量所定义的回归模型表达式为：

$$F(g_1) = \lambda \kappa \frac{g_1}{Q} \quad (5)$$

联立公式(4)和(5)，推导表面增强拉曼光谱建模表达式为：

$$H = \frac{|F(g_0) + F(g_1)|^2}{2f} \quad (6)$$

$f$ 表示交叉运算参数。根据表面增强拉曼光谱建模条件可以掌握目标待测物浓度曲线的变化规律，对于饮用水中有机磷农药残留的快速检测，应用该方法可使检测结果的准确性得到保障。

## 2 结果与分析

在饮用水中有机磷农药残留快速检测中，利用光谱仪对饮用水萃取液进行连续的光谱测量，记录下有机磷物质的光谱强度，以为后续的数据分析提供基础。在采集数据后，对原始光谱进行预处理，一方面减少噪声参量对检测结果的影响，另一方面也可以提高数据的整体质量，使得有机磷农药检测结果更为准确。图1反映了不同浓度饮用水中有机磷农药残留量的详细测定情况。

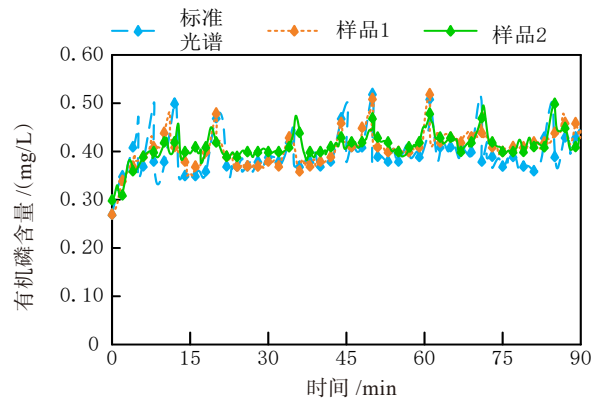


图1 高于0.25 mg/L的农药检测结果

分析图1可知，样品1、样品2的检测结果与有机磷农药标准光谱曲线的走向趋势较为接近，其数值区域均保持在0.25~0.53 mg/L，与已知农药残留量高于0.25 mg/L的设定条件相符合。综上可认为，表面增强拉曼光谱技术在目标浓度较高的情况下对于饮用水中有机磷农药残留的检测准确性较高。

分析图2可知，有机磷农药标准光谱、样品1、样

品2检测光谱均呈现出不断波动的数值变化态势，从限值角度来看，三者的最大值、最小值差异性不大，其检测值始终保持在0.10~0.25 mg/L，与已知农药残留量在0.10~0.25 mg/L的设定条件相符合。表面增强拉曼光谱技术在目标浓度保持在定值区间的情况下对于饮用水中有机磷农药残留的检测准确性也相对较高。

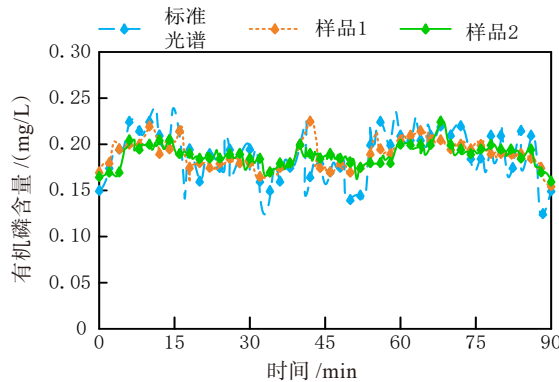


图2 0.10~0.25 mg/L的农药检测结果

分析图3可知，有机磷农药标准光谱曲线在一段时间呈上升趋势后，逐渐趋于稳定，整个实验过程中，其最大值始终没有达到0.10 mg/L。样品1、样品2检测光谱曲线也在一段时间的上升趋势后，逐渐趋于稳定，相较于标

准光谱曲线，二者的最大检测结果并未出现明显增大或缩小的情况，依然没有达到0.10 mg/L。结果表明，表面增强拉曼光谱技术在低浓度有机磷农药残留检测中仍能保持较高的准确性。

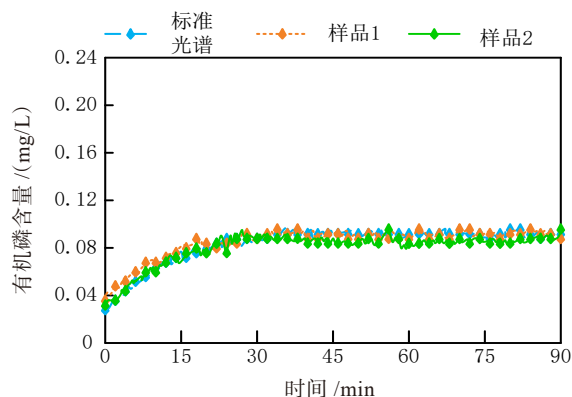


图3 小于0.10 mg/L的农药检测结果

为进一步验证检测方法的可靠性，对实验条件进行了优化，包括调整光谱仪参数、优化基底材料选择以及改进光谱预处理算法。通过对比优化前后的检测结果，发现优化后的方法在低浓度检测中的灵敏度和准确性显

著提高，检测限从0.10 mg/L降低至0.05 mg/L。分析表2可知，优化后的检测方法在低浓度有机磷农药残留检测中表现出更高的准确性和更低的误差，检测结果与标准值完全一致。

表2 优化前后检测结果对比

样品编号	优化前检测值/(mg/L)	优化后检测值/(mg/L)	标准值/(mg/L)	相对误差/%
样品1	0.08	0.05	0.05	0
样品2	0.09	0.06	0.06	0

### 3 讨论与结论

本研究基于表面增强拉曼光谱技术，针对饮用水中有机磷农药残留的快速检测展开研究，通过优化光谱仪参数、基底材料选择及光谱预处理算法，显著提高了检测方法的灵敏度、精密度和准确性。实验结果表明，该方法在高、中、低浓度有机磷农药残留检测中均表现出较高的可靠性，检测限从0.10 mg/L降低至0.05 mg/L。研究不仅验证了该技术在饮用水安全监测中的有效性，还为其他环境污染物的高灵敏检测提供了新思路。未来将进一步优化技术、开发便携设备并推动标准化应用，以提升其在食品安全和环境监测领域的实际价值。

#### 参考文献

- [1] 景赞, 刘超, 刘晓碧, 等. 基于乙醇体系的一测多评液相色谱法测定饮用水中4种农药残留[J]. 食品科技, 2024, 49(3): 329-334.
- [2] 李洋洋, 崔琳, 张宇彤, 等. 有机磷农药胶体金免疫层析竞争法快速检测方法的建立[J]. 细胞与分子免疫学杂志, 2024, 40(5): 428-434.
- [3] 黄丽, 马瑞峻, 陈瑜, 等. 利用紫外-可见光谱与平行因子分析法快速检测水体中多种有机磷农药的实验研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2023, 43(11): 3452-3460.
- [4] 李洋洋, 崔琳, 张宇彤, 等. 有机磷农药胶体金免疫层析竞争法快速检测方法的建立[J]. 细胞与分子免疫学杂志, 2024, 40(5): 428-434.
- [5] 尹晓静, 李星豪, 朱道旭, 等. 太湖西北流域水体有机氯及有机磷农药的残留特征、时空分布及生态风险评价[J]. 环境科学学报, 2024, 44(1): 283-298.
- [6] 彭孔浩, 白安琪, 孟颖, 等. 纳米材料传感器在有机磷农药残留检测中的研究进展[J]. 应用化学, 2024, 41(4): 472-483.
- [7] 金慧玲, 刘真真, 范晓民, 等. 磁性“一步法”-液相色谱-串联质谱法测定水产品中28种有机磷农药残留[J]. 分析化学, 2024, 52(3): 419-439.
- [8] 李芳芳, 王艳丽, 李洁, 等. 分散液液微萃取/气相色谱法检测植物油中11种有机磷农药残留[J]. 食品与发酵工业, 2023, 49(20): 294-299.
- [9] 王一韬, 吴成招, 胡栋, 等. 基于拉曼光谱分析技术的塑化剂检测研究进展[J]. 光谱学与光谱分析, 2023, 43(4): 1298-1305.
- [10] 张续, 韩林学, 邱天, 等. 固相萃取-超高效液相色谱-串联质谱法测定人尿中苯氧乙酸除草剂和有机磷、拟除虫菊酯农药代谢物[J]. 色谱, 2023, 41(3): 224-232.
- [11] 时超. 微波消解-电感耦合等离子体发射光谱测定有机磷阻燃剂中的磷含量[J]. 精细石油化工, 2024, 41(4): 44-46.