

文章编号:1001-9014(2008)06-0429-04

## 基于太赫兹时域光谱技术的农药残留检测方法

曹丙花, 侯迪波, 颜志刚, 黄平捷, 张光新, 周泽魁

(1. 浙江大学 信息学院太赫兹波研究中心, 浙江 杭州 310027;

2. 浙江大学 工业控制技术国家重点实验室, 浙江 杭州 310027)

**摘要:**太赫兹时域光谱(THz-TDS)技术是近年来涌现出来的崭新的光谱测量新技术. 本研究提出了一种基于 THz-TDS 技术农药残留检测方法, 并以灭多威和乙氧氟草醚两种农药作为实验介质证明此方法的可行性. 应用太赫兹时域光谱系统测得了这两种农药的时域光谱信号, 利用基于菲涅尔公式的数据处理模型得到了它们在 THz 波段的折射率谱和吸收系数谱. 从实验结果可以看出两种农药在 0.2~2.0THz 范围内存在明显的特征吸收峰, 且差别很大. 经分析认为这些吸收峰是由分子的集体振动模式以及分子间相互作用引起, 它们是农药分子的指纹吸收光谱, 可以应用于分子识别中. 本研究证明了 THz-TDS 技术应用于农药残留检测的可行性, 表明其在农药残留检测中具有潜在的应用价值.

**关键词:**太赫兹波; 农药残留; 时域光谱; 灭多威; 乙氧氟草醚

**中图分类号:**TP391, O434.3 **文献标识码:**

## METHOD FOR DETECTION OF PESTICIDE RESIDUE BASED ON TERAHERTZ TIME DOMAIN SPECTROSCOPY

CAO Bing-Hua, HOU Di-Bo, YAN Zhi-Gang, HUANG Ping-Jie,  
ZHANG Guang-Xin, ZHOU Ze-Kui

(1. Research Center for THz Technology, College of Info Science and Engineering,  
Zhejiang University, Hangzhou 310027, China;

2. State Key Lab of Industrial Control Technology, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

**Abstract:** Terahertz time-domain spectroscopy (THz-TDS) technique is a newly developed promising spectroscopy technique based on ultrafast laser technology. A method for pesticide detection based on THz-TDS was reported. Two pesticides, methomyl and oxyfluorfen, were investigated to prove its feasibility. THz-TDS was used to measure their terahertz time domain signals. And their refractive index and absorption coefficient between 0.2THz and 2.0THz were calculated by using models based on Fresnel equations. The experimental results indicate that a series of distinct sharp characteristic absorption peaks can be observed clearly and absorption spectra of these two pesticides are completely different. Our analysis show that these absorption peaks may originate from the collective vibration modes and intermolecular vibration, and these fingerprint spectra can be used to identify the samples. Our research indicates that it is feasible to detect pesticide residue by using terahertz technology, and THz-TDS technique is a promising technique for pesticide residue analysis.

**Key words:** terahertz wave; pesticide residue; time domain spectroscopy; methomyl; oxyfluorfen

### 引言

现代农业使用农药的量很大, 品种繁多, 地域分布范围广. 农药的大量使用给人类健康和生态环境均造成了非常严重的后果, 据不完全统计, 每年我国因为农药使用而污染的农田有数万顷, 直接造成损失可达几个亿甚至更多<sup>[1]</sup>. 因此, 快速准确地进行

农药残留检测, 控制和指导农药的使用已成为刻不容缓的任务! 目前农药残留的测定方法主要有气相色谱法和酶抑制法. 气相色谱法结果准确, 但是对操作人员要求高, 且前处理过程复杂、检测时间长、无法实现在线检测. 酶抑制法可应用于有机磷和氨基甲酸酯类农药残留的快速测定, 但该方法的灵敏度不高, 受环境影响大, 容易出现漏检和误检现象<sup>[2]</sup>.

收稿日期: 2007-11-30, 修回日期: 2008-05-12

Received date: 2007-11-30, revised date: 2008-05-12

基金项目: 国家自然科学基金(60774054)和国家教育部博士点基金(20070335123)资助项目

作者简介: 曹丙花(1981-), 女, 山东新泰人, 博士研究生, 研究方向为 THz 波科学技术应用研究.

寻找新的快速、简便、准确和定性定量的农药残留检测方法是当前亟待解决的问题。

THz 时域光谱技术是近年来涌现出来的远红外光谱检测新技术. THz 时域光谱系统 (THz-TDS) 的样品制备简单, 能够避免色谱等技术中复杂的前处理过程. THz-TDS 系统采用的光电取样探测技术是一种相干探测技术, 能直接测量 THz 电场完整的幅度和相位信息, 而不仅仅测量 THz 电场的强度信息, 这样无需借助于 Kromers-Kronig 关系即可获得样品的吸收系数和折射率; 同时光电探测技术还使 THz 波对黑体辐射 (热背景) 不敏感, 因此系统具有非常高的信噪比 (可达  $10^{10}$ ) [3]. THz-TDS 系统可以实现物质的快速检测, 只需几十秒即可得到样品的 THz 光谱. 此外, THz 波能量低 (1THz 能量约为 4.1 meV), 对生物分子等来说是一种安全的射线 [4-6]. THz 波独有的特殊性质, 使其在 DNA 无标记检测 [7]、氨基酸与蛋白质分析 [4,8]、农产品品质分析 [9] 以及毒品和爆炸物等危险品的识别 [10] 等很多方面都取得了一定进展. 然而, 到目前为止, 太赫兹波技术在农药残留检测方面的应用还处于探索阶段, 在这一领域还需要做大量的研究工作, 但首要且最关键的是验证 THz 技术应用于农药残留检测的可行性.

本文拟利用 THz-TDS 系统测量两种农药对 THz 波的光谱响应, 探索 THz 技术在农药分子识别和残留检测中的可行性. 选用灭多威和乙氧氟草醚作为实验样品, 利用 THz-TDS 系统研究了它们在 THz 波段的光学性质. 其中灭多威属于氨基甲酸酯类杀虫剂, 是内吸广谱杀虫剂, 具有触杀和胃毒作用, 具有一定的杀卵效果, 而且在对有机磷农药已经产生抗性的害虫的防治中也有较好效果. 乙氧氟草醚是一种高效、低毒、低残留、水旱田间用、广谱苗前苗后触杀型除草剂, 可广泛用于水稻、大豆、油菜等很多作物中防除多种季节性阔叶杂草和禾本科杂草. 这两种农药在使用过程中对土壤和生态环境均造成很大危害和影响, 直接或间接地对人的生命健康造成威胁.

## 1 实验部分

### 1.1 实验装置

如图 1 所示为实验所用的 THz-TDS 系统, 对系统的详细描述参见文献 [4]. 实验在室温下 (约 294K) 进行, 为减少空气中水分对 THz 波的吸收并提高信噪比, 将 THz 光路罩在充有氮气的箱体内部 (图 1 中虚线框), 箱内相对湿度约为 3.0%.

### 1.2 样品制备

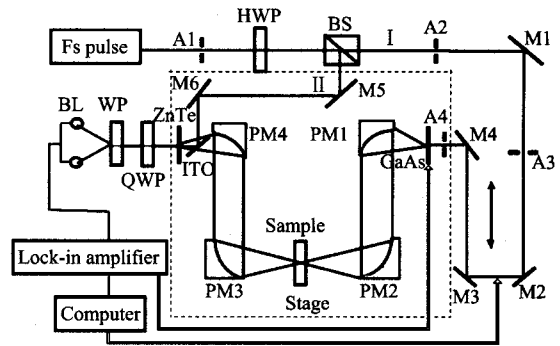


图 1 THz-TDS 实验装置图

Fig. 1 Diagram of THz-TDS system

灭多威和乙氧氟草醚由山东华阳农药集团提供, 分别是 98% 和 96% 的原药. 样品采用粉末压片的方法制备, 在真空干燥箱中稍加干燥后用 20Mpa 的压力将样品压成直径为 13mm, 厚度约为 1.2mm 的圆盘形薄片. 试片结构均匀, 前后表面保持平行, 以减少试片与 THz 波作用过程中多重反射的影响. 将样品片置于 THz 波焦点处测量时域波形, 对时域波形作傅里叶变换可以得到其频域谱.

## 2 数据处理

本文采用 Timothy [11] 和 Dubillardet [12] 提出的基于菲涅尔公式的数据处理模型处理数据. 一般地, 物质的复折射率  $\tilde{n}(\omega) = n(\omega) - j\kappa(\omega)$  可以用来描述其宏观光学性质, 其中  $n(\omega)$  和  $\kappa(\omega)$  代表实折射率和消光系数, 分别描述样品的色散和吸收特性. 设  $E_{\text{THz}}(\omega)$  为入射的 THz 信号, 若不经样品, 在线性介质中传播距离  $d$  后, 得到参考信号  $E_r(\omega)$  为

$$E_r(\omega) = E_{\text{THz}}(\omega) e^{-\tilde{j}n(\omega)d/c}, \quad (1)$$

若经过样品, 则为带有样品信息的样品信号, 记为  $E_s(\omega)$ . 当 THz 波垂直入射到样品表面时, 由 Fresnel 公式可给出透射率函数  $t_{ab}(\omega)$  为

$$t_{ab}(\omega) = 2\tilde{n}_b / (\tilde{n}_a + \tilde{n}_b), \quad (2)$$

式中  $\tilde{n}_b$  和  $\tilde{n}_a$  分别为样品及其前后表面所接触介质的复折射率. 当样品较厚时, 可忽略样品内部多次反射产生的 Fabry-Perot 效应, 则  $E_s(\omega)$  为

$$E_s(\omega) = E_{\text{THz}}(\omega) t_{ab} e^{-\tilde{j}n(\omega)wd/c} t_{ba}, \quad (3)$$

式中,  $d$  为测量样品厚度, 本实验样品周围介质为氮气,  $\tilde{n}_a \approx 1$ , 于是得到样品的复透射函数为

$$H(\omega) = \frac{E_s(\omega)}{E_r(\omega)} = \frac{4\tilde{n}_b e^{-\tilde{j}nd(\tilde{n}_b-1)/c}}{(1+\tilde{n}_b)^2} = \rho(\omega) e^{-\tilde{j}\varphi(\omega)}, \quad (4)$$

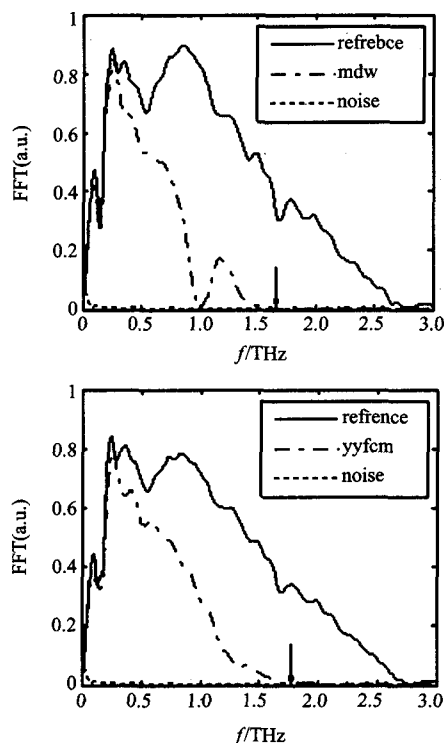


图2 样品及参考的 THz 傅里叶变换 (a) 灭多威 (b) 乙氧氟草醚

Fig.2 FFT comparison between sample and reference (a) methomyl (b) oxyfluorfen

式中,  $\rho(\omega)$  和  $\varphi(\omega)$  分别为两 THz 电场的振幅模的比值和相位差, 其数值可由实验得出。

样品的消光系数一般远小于折射率, 即  $\kappa \ll n$ , 于是由(4)式可以得到

$$\rho(\omega) = 4n_b(\omega)e^{-\kappa(\omega)\omega d/c} / (1 + n_b(\omega))^2 \quad (5)$$

$$\varphi(\omega) = (n(\omega) - 1)\omega d/c \quad (6)$$

进一步我们得到样品的折射率和吸收系数的计算公式

$$n(\omega) = \frac{\varphi(\omega)c}{\omega d} + 1 \quad (7)$$

$$\alpha(\omega) = \frac{2\kappa(\omega)\omega}{c} = \frac{2}{d} \ln \frac{4n(\omega)}{\rho(\omega)(n(\omega) + 1)^2} \quad (8)$$

### 3 实验结果

如图2分别给出了噪声信号、太赫兹波参考信号(通过干燥氮气)和样品信号(分别透过灭多威和乙氧氟草醚)的傅里叶变换图。箭头指示的位置为两种物质的有效频谱范围, 从图中可以看出灭多威和乙氧氟草醚的频率有效范围分别为 1.65THz 和 1.75THz。由于两种农药对高频率 THz 波的强烈吸收, 高于 1.65THz 和 1.75THz 的信号很小, 受噪声影响严重, 因

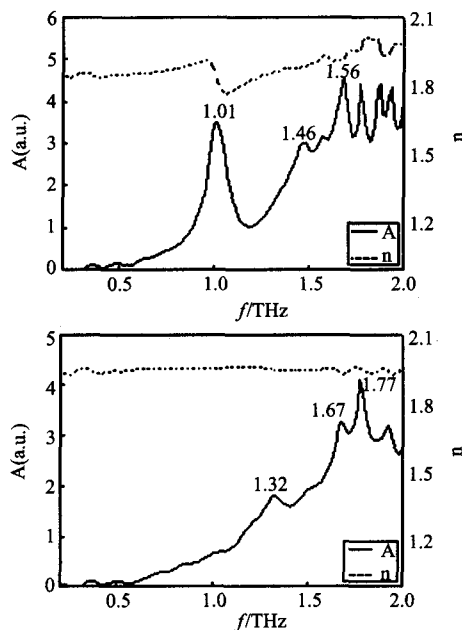


图3 折射系数和吸收系数谱 (a) 灭多威 (b) 乙氧氟草醚

Fig.3 Refractive index and absorption coefficient (a) methomyl (b) oxyfluorfen

此在有效频谱范围外的吸收特性是不可信的。

由式(7)和式(8)分别计算得到了两种农药的 THz 折射率谱和吸收谱, 如图3所示。其中虚线所示为它们的折射率谱, 从图中可以看到, 两种农药在 0.2 ~ 2.0THz 波段内具有不同的折射率曲线, 它们的平均折射率分别为 1.88 和 1.95。实线所示为两种农药的太赫兹波吸收光谱, 两种农药在 0.2 ~ 2.0THz 波段内均存在多个明显的吸收峰, 其中灭多威在 1.01, 1.46 和 1.56THz 处分别有一个吸收峰, 乙氧氟草醚在 1.32, 1.67 和 1.77THz 处分别有一个吸收峰。随着频率的增加, 吸收光谱的基线均出现缓慢上升趋势, 这可能是由光散射或样品宽而无结构的吸收引起。从图中还可以看出, 每个样品折射率的显著变化总是与吸收谱中的特征吸收峰对应, 这与 Kromers-Kronig 方程一致。从图中还可以看出两种物质在太赫兹波段的吸收峰有明显差别, 这不但表明各样品具有不同的振动转动模式, 也为鉴别这些物质提供了依据。

### 4 分析与讨论

本文实验的两种农药均为有机分子, 这些分子中存在由分子内多个原子参与的集体振动模式, 集体振动模式对分子构象非常敏感。分子的弱相互作用力和大的分子质量使这些集体振动模式的频率恰

好落在 THz 波段内,因此,THz 光谱对分子中的低频振动模式敏感<sup>[13,14]</sup>. 另外,THz 光谱对分子间作用敏感,如晶体的晶格振动、分子间氢键振动等对应的频率也落在 THz 频率范围[14]. 本文实验结果表明两种农药原药在 THz 波段均有明显的特征吸收峰,经分析认为这些农药分子在 THz 波段的振动是由分子的集体振动模式和分子间相互作用共同引起. 两种农药的特征吸收峰位置以及强弱均有很大不同,说明 THz 波对不同的农药分子具有完全不同的响应,物质的 THz 吸收光谱是物质的指纹光谱,可以用来进行物质识别和检测,这验证了利用 THz 时域光谱技术鉴别和探测农药分子的可行性.

## 5 结语

本文利用 THz-TDS 系统测得了灭多威和乙氧氟草醚两种农药在 THz 波段的吸收光谱,发现它们在 0.2~2.0THz 范围内均存在明显的特征吸收峰,而且两种农药的 THz 吸收峰无论在位置还是吸收峰强弱上都有很大差别. 经分析认为这些吸收峰是由分子的集体振动模式和分子间相互作用共同引起. 研究结果证明了利用 THz-TDS 系统进行农药残留检测可行性,为 THz-TDS 系统在农药分子识别和残留检测方面的应用提供了依据,表明了 THz-TDS 系统在农药分子识别和残留检测方面潜在的应用前景.

## REFERENCES

- [1] BAI Nai-Bin. *Pesticide · Health · Environment* [M]. Beijing: China Environment Science Publication(白乃彬主编. 农药·健康·生态环境. 北京:中国环境科学出版社), 2005,7, 3—4.
- [2] DAI Ting-Yan, NI Yong-Nian, LU Pu-Bin. The situation of the technology for analysis [J]. *Chinese Journal of Pesticides*(戴廷灿,倪永年,卢普滨.我国农药残留检测技术现状. 农药), 2004,43(9):389—393.
- [3] Han P Y, Tani M, Usami M, et al. A direct comparison between terahertz time-domain spectroscopy and far-infrared fourier transform spectroscopy[J]. *Journal of Applied Physics*, 2001,89:2357—2359.
- [4] Yan Zhi-gang, Hou Di-bo, Huang Ping-jie, et al. Terahertz spectrscopic investigation of L-glutamic acid and L-tyrosine [J]. *Measurement Science and Technology*, 2008,19:1—5.
- [5] Sun J H, Shen J L, Zhang C L, et al. Experimental investigation on terahertz spectra of amphetamine type stimulants [J]. *Chinese Physics Letters*, 2005,22(12):3176—3178.
- [6] ZHANG Zhen-Wei, CUI Wei-Li, ZHANG Yan, et al. Terahertz time-domain spectroscopy imaging [J]. *J. Infrared Millime. Waves*(张振伟,崔伟丽,张岩,等.太赫兹呈现技术的实验研究. 红外与毫米波学报), 2006,25(3):218—220.
- [7] Nagel M, Bolicavar P H, Brucherseifer M, et al. Integrated planar terahertz resonators for femtomolar sensitivity label-free detection of DNA hybridization [J]. *Applied Optics*, 2002,41(10):2074—2078.
- [8] Kutteruf M R, Brown C M, Iwaki L K, et al. Terahertz spectroscopy of short-chain polypeptides [J]. *Chemical Physics Letter*, 2003,375:337—343.
- [9] LU Mei-Hong, SHEN Jing-Ling, GUO Jing-Lun, et al. Identification of Maize seeds using terahertz transmitted spectral imaging [J]. *Optical Technique*(逯美红,沈京玲,郭景伦,等.太赫兹成像技术对玉米种子的鉴定和识别. 光学技术), 2006,32(3):361—363,366.
- [10] Chen Y Q, Liu H B, Deng Y Q, et al. THz spectroscopic investigation of 2,4-dinitrotoluene [J]. *Chemical Physics Letter*, 2004,400:357—361.
- [11] Timothy D D, Richard G B, Daniel M M. Material parameter estimation with terahertz time domain spectroscopy [J]. *Journal of the Optical Society of America A: Optics, Image Science, and Vision*, 2001,18(7):1562—1571.
- [12] Dubbillaret L, Garet F, Coutaz J L. Highly precise determination of optical constants and sample thickness in terahertz time domain spectroscopy [J]. *Applied Optics*, 1999,38(2):409—415.
- [13] Walther M, Fischer B M, Uhd Jepsen P. Noncovalent intermolecular forces in polycrystalline and amorphous saccharides in the far infrared [J]. *Chemical Physics*, 2003,288:261—268.
- [14] Markelz A G, Roitberg A, Heilweil E J. Pulsed Terahertz spectroscopy of DNA, Bovine Serum Albumin and Collagen between 0.1 and 2.0 THz [J]. *Chemical Physics Letters*, 2000,320:42—48.