

鲜茶叶中噻菌灵农药的 SERS 快速检测方法研究

蔺磊¹, 吴瑞梅^{1,2}, 郭平³, 刘木华¹, 王晓彬¹, 艾施荣¹, 严霖元¹

(1. 江西农业大学工学院生物光电及应用重点实验室, 江西南昌 330045) (2. 江苏大学农产品物理加工重点实验室, 江苏镇江 212013) (3. 江西出入境检验检疫局技术中心, 江西南昌 330002)

摘要: 采用表面增强拉曼光谱技术 (Surface-Enhanced Raman Spectroscopy, SERS) 与密度泛函理论 (DFT) 相结合, 建立鲜茶叶中噻菌灵农药残留的快速检测方法。使用四氧化三铁纳米粒子和石墨化碳去除茶叶中叶绿素等荧光物质的干扰。对比银纳米溶胶和金纳米溶胶对噻菌灵标准溶液的增强效果, 结果表明银纳米溶胶增强效果更好。通过对噻菌灵分子的谱峰归属, 结合密度泛函理论计算结果, 得出 782、1007 和 1576 cm^{-1} 处的拉曼峰可作为噻菌灵农药残留判别的特征峰。采用表面增强拉曼光谱方法对茶叶中噻菌灵农药残留的最低检测浓度为 0.5 mg/L , 在浓度范围 0.5~20 mg/L 内, 782 cm^{-1} 处的峰强度与噻菌灵的浓度具有良好的线性关系, 方法的回收率为 87.33%~93.04%, 相对标准偏差 RSD 在 3.28~5.64% 之间, 说明该方法具有较高的准确度和精密性。

关键词: 表面增强拉曼光谱; 噻菌灵; 茶叶; 农药残留; 快速检测

文章编号: 1673-9078(2015)5-291-296

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2015.5.046

Rapid Detection of Thiabendazole Pesticide Residue in Fresh Tea Leaves Using Surface-Enhanced Raman Spectroscopy

LIN Lei¹, WU Rui-mei^{1,2}, GUO Ping³, LIU Mu-hua¹, WANG Xiao-bin¹, AI Shi-rong¹, YAN Lin-yuan¹

(1. Optics-Electrics Application of Biomaterials Lab, College of Engineering, Jiang Xi Agricultural University, Nanchang 330045, China) (2. Jiangsu Key Laboratory of Physical Processing of Agricultural Product, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China) (3. Technology Center, Jiangxi Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Nanchang 330002, China)

Abstract: Surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS) along with density functional theory (DFT) was used to develop a rapid detection method for thiabendazole residues in fresh tea leaves. Fe_3O_4 nanoparticles and graphitic carbon were used to eliminate the interference from fluorescent materials in fresh tea leaves, such as chlorophyll and theanine. The SERS enhancement effects of silver colloids and gold colloids for thiabendazole standard solutions were compared; the results showed that silver colloids produced better effects. By attributing and analyzing the Raman spectra of a thiabendazole molecule combined with the results of density functional theory, Raman peaks were obtained at 782, 1007, and 1576 cm^{-1} , which could be the characteristic peaks of thiabendazole molecules. The minimum detection concentration of thiabendazole in fresh tea leaves was obtained as 1 mg/L by using the SERS method. The standard curve was plotted with the peak intensity at 782 cm^{-1} . A good linear relationship was found between the peak intensity at 782 cm^{-1} and the concentration of thiabendazole within the range 0.5–20 mg/L . The recovery rate of SERS was 87.33%~93.04% and the relative standard deviation (RSD) was between 3.28 and 5.64, indicating that this method is highly accurate and reliable.

Key words: surface-enhanced Raman spectroscopy; thiabendazole; tea leaves; pesticide residue; rapid detection

茶叶作为功能性保健饮料, 深受广大消费者的喜爱。我国茶叶生产在农药合理使用技术的推广和残留

收稿日期: 2014-08-06

基金项目: 赣鄱英才 555 工程入选计划; 江西省自然科学基金项目 (20122BAB204020); 江西省科技攻关项目 (20112BDH80010); 江西省教育厅科技项目 (GJJ13272); 国家自然科学基金项目 (31271612); 江苏省农产品物理加工重点实验室开放项目 (JAPP2012-3) 资助

作者简介: 蔺磊, 男, 研究生, 研究方向: 生物光电测试技术

通讯作者: 吴瑞梅, 女, 副教授, 主要从事农产品安全快速无损检测和装备研究

控制上存在农药监管不严、茶叶质量安全监管不到位等问题, 导致茶叶中经常被检出严重的农药残留超标问题。噻菌灵 (2-(4-thiazolyl)-1H-benzimidazole) 是一种苯并咪唑类衍生物, 属于内吸性广谱杀菌剂, 广泛用于茶叶的病虫害防治。长期接触容易引发癌肿、血淋病和免疫系统紊乱, 严重影响消费者的身心健康^[1]。按照我国食品中农药最大残留限量规定 (GB 2763-2012), 噻菌灵在茶叶中的残留量不得超过 5 mg/kg 。目前, 噻菌灵农药检测方法主要有气相色谱-质谱法 (GC-MS)^[2]、液相色谱-质谱法 (LC-MS)^[3] 等, 这

些方法属于化学方法,存在前处理复杂、分析时间长、操作繁琐等缺陷。

表面增强拉曼光谱(Surface-Enhanced Raman Spectroscopy, SERS)具有快速、便捷、灵敏度高且能现场快速检测等特点,已广泛用于食品及农产品的质量安全检测中^[4~5]。刘燕德等^[6]利用 SERS 技术对脐橙表皮中氧乐果农药残留进行检测。Chetan 等^[7]采用 SERS 技术对橙汁中的甲基毒死蜱进行研究。Wisiani 等^[8]利用 SERS 技术对苹果表面啉虫脒进行了测定。张萍等^[9]利用 SERS 技术快速检测豆芽中的 6-BA 残留量。Xie 等^[10]建立了蔬菜中甲胺磷农药残留的快速检测方法。目前有研究者采用 SERS 技术对茶叶品质进行快速检测^[11],但未见利用 SERS 技术对茶叶中农药残留进行快速检测的相关报道。上述研究采用表面增强拉曼光谱技术能达到对农产品中农药分子信号增强的目的,但未能充分去除基质物质的影响,方法的检测限有待进一步提高,方法的准确性、稳定性较差,将这些方法应用于茶叶中农药残留的快速检测,其检测方法还有待进一步改善。

本文利用表面增强拉曼光谱技术对茶叶中农药残留进行快速检测,对比不同纳米增强基底对农药分子的增强效果,使用四氧化三铁纳米粒子和石墨化碳去除茶叶中荧光物质的干扰,建立茶叶中噻菌灵农药残留的快速检测方法。

1 材料与方法

1.1 实验材料

噻菌灵,分析纯 99.7%,Sigma-Aldrich; 甲醇、乙腈,均为色谱纯,Amethyst Chemicals; 四氧化三铁,100 nm 粒子,杭州万景新材料有限公司; 石墨化碳,Agela Technologies; 硝酸银、高氯金酸、柠檬酸三钠、氯化钠等化学实验试剂,均为分析纯,上海晶纯实业有限公司; 鲜茶叶采摘于江西婺源溪头下溪茶场有机茶培育基地(冷鲜保存备用)。实验用水为二次去离子水。

1.2 实验仪器

RamTracer-200-HS 便携式激光拉曼光谱仪,欧普图斯 Opto Trace Technologies, Inc, 采用 785 nm 激发波长的二极管稳频激发器; 智能恒温磁力搅拌器 ZNCL, 郑州亚荣仪器有限公司; FA1004B 型电子天平,精度为 0.1 mg,上海上平仪器有限公司; JW-1024 低速离心机,安徽嘉文仪器装备有限公司,转速为 4500 r/min; 超声波清洗器 JK-50B,合肥金尼克机械

制造有限公司; T6 新世纪紫外可见分光光度计,北京谱析通用仪器有限公司。

1.3 噻菌灵标准溶液的制备

称取 5 mg 噻菌灵标准品用 100 mL 甲醇放于容量瓶中溶解,得到浓度为 100 mg/L 的噻菌灵标准储备液。用甲醇将标准储备液分别稀释成浓度为 0.5 mg/L、1 mg/L、5 mg/L、10 mg/L、15 mg/L、20 mg/L 的溶液,备用。

1.4 以鲜茶叶提取液为基质的噻菌灵溶液制备

提取:冷鲜保存的干净鲜茶叶在室温下放置 8 h 备用,称取 2.5 g 鲜茶叶,为防止鲜茶叶迅速氧化变质,使用剪刀切碎放置于 50 mL 离心管中,加入 15 mL 乙腈,超声振荡 2 min 后,以 4500 r/min 的转速离心 2 min,提取上清液备用。取一定量的鲜茶叶提取液,加入噻菌灵农药标准溶液,分别制备浓度为 0.5 mg/L、1 mg/L、5 mg/L、10 mg/L、15 mg/L、20 mg/L 的噻菌灵溶液。

净化:取 10 mL 含有噻菌灵农药的茶叶提取液,放入含有一定量的四氧化三铁纳米粒子和石墨化碳的 15 mL 离心管中,混合摇匀,以 4500 r/min 的转速离心 3 min,此时上清液为无色,取上清液备用。

1.5 银纳米溶胶和金纳米溶胶基底制备

银纳米溶胶基底制备采用 Lee-Meisel 的柠檬酸三钠加热还原法,参照相关文献^[12]并做适当的提纯处理。制作过程如下:将一定浓度的硝酸银溶液(36 mg 硝酸银溶于 200 mL 超纯水)倒入烧瓶中,放在恒温磁力搅拌器上,高温迅速加热到沸腾,在 2 min 内逐步滴入浓度为 1% 的柠檬酸三钠溶液(60 mg 柠檬酸三钠溶于 6 mL 超纯水),同时以 200 r/min 的转速搅拌,此时溶液慢慢由透明变淡棕色,反应 25 min 后得到灰绿色液体。待室温冷却后,将上述适量银胶溶液倒入离心管中,离心后倒掉少量上清液,再往离心管中加入适量超纯水,用超声振荡混匀,银胶经多次提纯后,避光保存。

金溶胶纳米基底制备采用文献^[13]中的柠檬酸三钠加热还原法,其制作过程如下:将一定浓度的高氯金酸溶液(10 mg 高氯金酸溶于 100 mL 超纯水中)倒入烧瓶中,放在恒温磁力搅拌器上,温度控制在 120 ℃ 恒定加热至沸腾后,迅速加入一定浓度的柠檬酸三钠溶液(20 mg 柠檬酸三钠溶于 4 mL 超纯水),同时以

100 r/min 转速快速搅拌, 制备成的金溶胶的颜色为酒红色。待溶液冷却后, 避光保存。

1.6 纳米溶胶的紫外-可见光谱表征

取一定量的纳米溶胶溶液, 将其稀释后用紫外-可见分光光度计测定溶液的吸光度, 单次扫描, 间隔 2 nm, 波长扫描范围 250~600 nm。

1.7 拉曼光谱采集

拉曼光谱采集范围为 200~2000 cm^{-1} , 激光功率 150 mW, 积分时间 10s, 曝光数 2 次, 重复采集 6 次。使用拉曼光谱仪自带固体探头采集农药标准品的固体拉曼光谱, 采集时用载玻片压平固体粉末。

取 300 μL 银溶胶溶液、150 μL 待测样品溶液和 100 μL 氯化钠溶液放入玻璃进样瓶中, 混合摇匀后, 采集其拉曼光谱。

2 结果与讨论

2.1 噻菌灵农药的拉曼光谱分析

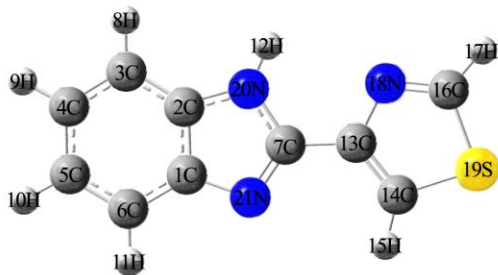


图 1 噻菌灵分子结构示意图
Fig.1 Schematic of the thiabendazole structure

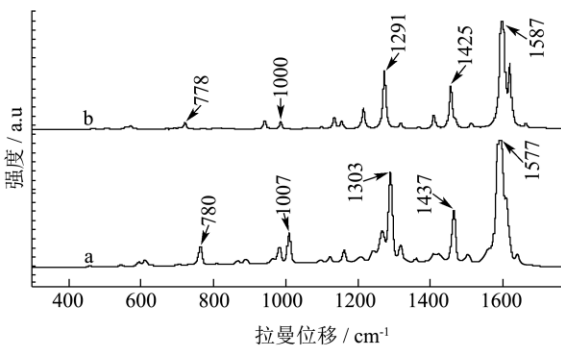


图 2 噻菌灵固体的拉曼光谱 (a) 和理论计算拉曼光谱 (b)
Fig.2 Raman spectrum of thiabendazole solid (a) and the theory calculation (b)

噻菌灵 (分子式 $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N}_3\text{S}$) 由苯并咪唑基 (Benzimidazole) 和噻唑环 (Thiazole rings) 组成, 其分子结构见图 1, 主要由 C-N、C=N、C=C、C-C、

C-H、C-S 和 N-H 等基团组成。根据官能团特征振动频率可解析噻菌灵农药的拉曼谱峰。

图 2 是噻菌灵的拉曼光谱, 其中图 2a 为噻菌灵固体的拉曼光谱, 图 2b 是采用密度泛函理论计算模拟得到的噻菌灵拉曼光谱。从图可看出, 谱峰 780、1007、1303、1437、1577 cm^{-1} 与密度泛函理论计算谱峰 778、1000、1291、1425、1587 cm^{-1} 基本一致。对噻菌灵进行谱峰归属^[14~16], 谱峰归属结果见表 1, 其中 780 cm^{-1} 为噻菌灵分子中 C-H 基团表面外弯曲振动, 谱峰 1007 和 1303 cm^{-1} 是噻菌灵分子的 C-H 基团表面内弯曲振动, 谱峰 1437 cm^{-1} 为噻菌灵分子的 C=N 伸缩振动, 谱峰 1576 cm^{-1} 是噻菌灵分子的环振动和 C=N 基团的伸缩振动共同作用。这些谱峰可作为噻菌灵农药的拉曼特征峰。

表 1 噻菌灵分子的拉曼谱峰归属
Table 1 The proposed assignment of Raman bands of thiabendazole

Calculation/ cm^{-1}	Solid/ cm^{-1}	SERS/ cm^{-1}	Assignment
556	560(w)	567(w)	$\delta(\text{N-H})_{\text{opp}}$, $\delta(\text{N-C-N})_{\text{opp}}$
611	632(w)	624(w)	$\delta(\text{C-C-C})_{\text{ip}}$, $\delta(\text{S-C-N})_{\text{ip}}$
778	780(w)	782(s)	$\delta(\text{C-H})_{\text{oop}}$
882	875(w)	894(m)	$\delta(\text{C-C-C})_{\text{opp}}$, $\delta(\text{C-H})_{\text{opp}}$
975	983(w)	979(m)	$\nu(\text{C-S})$
1000	1007(m)	1007(vs)	$\delta(\text{C-H})_{\text{ip}}$
1271	1277(w)	1276(w)	$\nu_{\text{ring}} + \delta(\text{C-H})_{\text{ip}}$
1291	1303(m)	1321(m)	$\delta(\text{C-H})_{\text{ip}}$
1408	1405(w)	1402(m)	$\nu(\text{C=C})$
1425	1437(s)	1433(w)	$\nu(\text{C=N})$
1495	1489(w)	1489(w)	$\nu(\text{C=C})$, $\delta(\text{N-H})_{\text{ip}}$
1587	1577(vs)	1576(s)	$\nu(\text{C=N})$
1639	1620(w)	1620(w)	$\nu(\text{C=N})$

注: vs:很强 s:强 m:中等强度 w:弱 ν : 伸缩振动 opp: 表面外弯曲 ip: 表面内弯曲 δ : 变形振动。

2.2 不同纳米增强基底对噻菌灵农药分子的增强效果比较

图 3 是银纳米溶胶(a)和金纳米溶胶(b)的紫外可见吸收光谱, 从图可看出, 银纳米粒子的最大吸收峰在 425 nm 处, 半峰宽为 60 nm, 金纳米粒子的最大吸收峰在 540 nm 处, 半峰宽为 54 nm。两种纳米粒子的最大吸收峰以外没有杂峰, 且粒径分布都较均匀, 说明没有团聚现象发生。从图中半峰宽的宽窄可看出, 两种纳米粒子的粒径大小都较均匀。

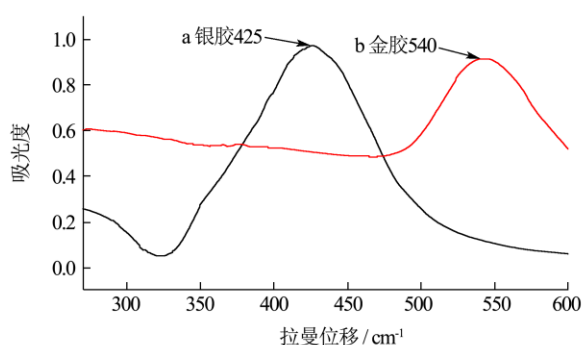


图3 紫外-可见光谱图

Fig.3 UV-Vis absorption spectroscopy: (a) silver colloid; (b) gold colloid

注: (a) 银纳米增强基底 (b) 金纳米增强基底。

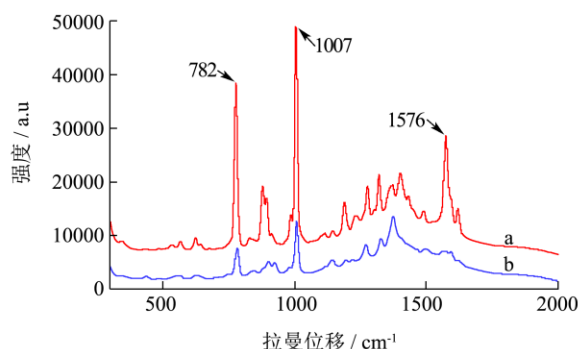


图4 噻菌灵标准溶液的 SERS

Fig.4 SERS of thiabendazole solution: (a) silver colloid; (b) gold colloid

注: 银溶胶(a), 金溶胶(b)。

图4是银纳米基底(a)和金纳米基底(b)对浓度为1 mg/L 噻菌灵标准溶液的 SERS 谱图。从图可看出, 在782、894、1007、1321、1402、1576 cm^{-1} 处的噻菌灵拉曼峰较强, 这些特征峰的谱峰归属结果见表1。对比图4a和b, 银溶胶对噻菌灵增强的拉曼信号强度更高, 在782 cm^{-1} 、1007 cm^{-1} 和1576 cm^{-1} 处增强效果特别明显, 说明银纳米基底对噻菌灵分子的增强效果更好, 后续研究采用银纳米增强基底。由于不同种类农药的拉曼增强效应差异较大, 且不同增强基底对同一种类农药的增强效应也不同^[12]。在今后研究中, 可进一步探讨适合于噻菌灵农药的增强基底, 以提高方法的检测限。

2.3 鲜茶叶中噻菌灵农药残留的定性定量分析

图5a是鲜茶叶空白提取液的 SERS, 图中谱峰信息较多, 但在800~1600 cm^{-1} 范围内有强的荧光峰, 这是茶叶中的叶绿素等荧光物质产生的信号。图5b是以

鲜茶叶提取液为基质的噻菌灵溶液 (浓度为100 mg/L) 的 SERS, 从图可看出, 在782 cm^{-1} 、1007 cm^{-1} 处有微弱的噻菌灵特征峰, 而1576 cm^{-1} 谱峰未能检测到, 这是因为茶叶中叶绿素等物质产生了较强的荧光信号, 削弱了农药分子的拉曼信号。因此, 本文采用四氧化三铁纳米粒子和石墨烯净化鲜茶叶提取液中的荧光物质。图5(c)是净化后的噻菌灵溶液 (浓度为100 mg/L) 的 SERS, 图中782、1007 和1576 cm^{-1} 这3个特征峰均可以明显识别, 且强度较高。说明使用四氧化三铁纳米粒子和石墨烯去除了茶叶中叶绿素等物质荧光的干扰^[20], 这3个谱峰可作为茶叶中噻菌灵农药残留定性定量判别的依据。文献^[11]采用表面增强拉曼光谱技术初步检测茶叶中茶氨酸的定性分析, 并未对茶叶中农药残留进行分析。本文通过使用四氧化三铁纳米粒子和石墨烯净化方法, 有效提高茶叶中农药残留的拉曼增强效应。

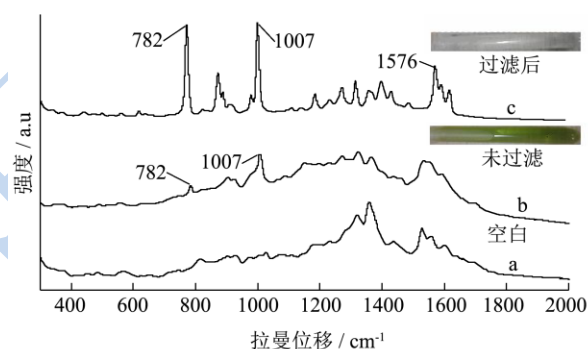


图5 空白鲜茶叶提取液的 SERS (a); 以鲜茶叶提取液为基质的噻菌灵 SERS (浓度为100mg/L) (b); 净化后的以鲜茶叶提取液为基质的噻菌灵 SERS (浓度为100mg/L) (c)

Fig.5 (a) SERS of fresh tea extraction; (b) SERS of thiabendazole solution extracted from inserted-treatment fresh tea (100 mg/L); (c) SERS of purified thiabendazole solution extracted from inserted-treatment fresh tea (100 mg/L)

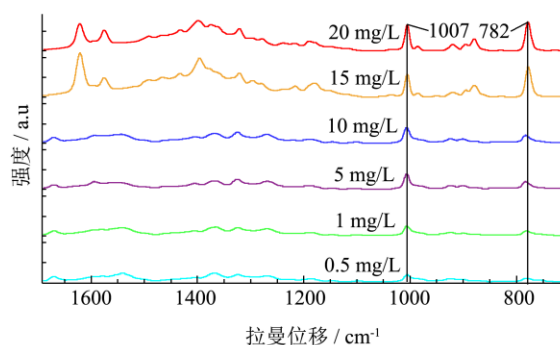


图6 以鲜茶叶提取液为基质的噻菌灵溶液 SERS

Fig.6 SERS of gradient concentrations of thiabendazole inserted standard solutions

图6是以鲜茶叶提取液为基质的不同浓度噻菌灵

农药的SERS 谱图,从图可看出,随着浓度降低,782 和 1007 cm^{-1} 的峰强信号逐渐减弱。当浓度在 0.5 mg/L 时,信号较弱,只能识别信号较弱的 1007 cm^{-1} 峰,但在 1 mg/L 时这两个谱峰清晰可见。由此断定,利用 SERS 方法对鲜茶叶中的噻菌灵农药的最低检测浓度为 0.5 mg/L 。国家标准规定茶叶中噻菌灵农药最大残留量为 5 mg/kg ,此方法基本能达到定性分析的要求。

由于 782 cm^{-1} 处特征峰的峰强较高,且附近没有叠峰和杂峰影响,选用该特征峰的峰强度建立鲜茶叶中噻菌灵农药的定量分析模型。图 7 是以 782 cm^{-1} 处噻菌灵 SERS 特征峰峰强度与噻菌灵浓度制作的标准曲线,在浓度范围为 0.5~20 mg/L 内,线性方程为 $y=389.3x+2151.3$,相关系数 $R^2=0.9915$,线性相关性良好。

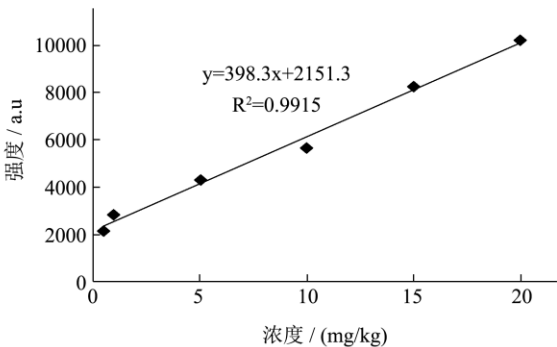


图 7 鲜茶叶中噻菌灵农药的标准曲线

Fig.7 Standard curve of thiabendazole solution of fresh tea leaves

2.4 准确性与精密度分析

表 2 准确度与精密度分析

Table 2 Comparison of calculated and added concentrations

加标量 (mg/kg)	加标试样测 定值/ (mg/kg)	平均回收 率/%	相对标准偏 差 RSD/%
1	0.84	87.33	5.64
	0.85		
	0.93		
5	4.45	92.47	3.28
	4.73		
	4.69		
	13.42		
15	14.51	93.04	3.91
	13.94		

向已知噻菌灵含量的鲜茶叶样品中加入不等量的噻菌灵标准溶液,分别制备浓度为 1、5 和 15 mg/L 的噻菌灵溶液,每个浓度制备 3 份样本,同时测定加标回收率与相对标准偏差。表 2 是准确度和精密度的

分析结果,加标平均回收率为 87.33~93.04%,相对标准偏差 RSD 在 3.28~5.64%,说明所建立方法的精密度、准确度较好,方法的可靠性高。

4 结论

本文采用快速溶剂提取后使用四氧化三铁纳米粒子和石墨化碳净化的前处理方法,利用表面增强拉曼光谱技术快速检测鲜茶叶中噻菌灵农药残留,找到噻菌灵农药的 3 处拉曼特征峰,这些特征峰可作为噻菌灵农药的定性定量判别依据,对比银纳米增强基底和金纳米增强基底对噻菌灵分子的增强效果,得出银纳米粒子对噻菌灵分子的增强效果更好,该方法对鲜茶叶中噻菌灵农药的最低检测浓度为 0.5 mg/L 。在噻菌灵 782 cm^{-1} 特征峰强度建立以鲜茶叶提取液为基质的不同浓度噻菌灵农药残留的线性方程,呈良好线性相关性,方法的回收率为 87.33~93.04%,RSD 在 3.28~5.64%之间,本实验所用的茶叶样品前处理方法简单、快速,单一样品检测时间在 15 min 左右,检测成本低,灵敏度高,为茶叶中农药残留智能化检测提供技术参考。

参考文献

[1] 岳永德.农药残留分析[M].北京:中国农业出版社.2004
YUE Yong-de. Retention Analysis[M].Beijing: China Agriculture Press. 2004

[2] Cortes-Aguado S, Sanchez-morito N, Arrebola F J, et al. Fast screening of pesticide residues in fruit juice by solid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry [J]. Food chemistry, 2008, 107(3): 1314-1325

[3] Xiaoxing Ma, Juntao Wang, Qihua Wu, et al. Extraction of carbamate pesticides in fruit samples by graphene reinforced hollow fibre liquid microextraction followed by high performance liquid chromatographic detection [J]. Food Chemistry, 2014, 157: 119-124

[4] 黄群,金永国,马美湖,等.超高压处理对 S-卵白蛋白构象与功能特性的影响[J].农业机械学报,2013,3:161-166
HUANG Qun, JIN Yong-guo, MA Mei-hu, et al. Effect of ultra high pressure on conformation and functional properties of S-ovalbumin [J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2013, 3: 161-166

[5] 傅霞萍,应义斌.基于NIR和Raman光谱的果蔬质量检测研究进展与展望[J].农业机械学报,2013,8:148-164
FU Xia-ping, YING Yi-bin. Application of NIR and raman spectroscopy for quality and safety inspection of fruits and vegetables:a review [J]. Transactions of the Chinese Society

- for Agricultural Machinery, 2013, 8: 148-164
- [6] 刘燕德,叶冰.基于拉曼光谱技术的氧乐果含量定量分析[J]. 中国农机化学报,2014,1:88-91
- LIU Yan-de, YE Bing. Quantitative analysis of omethoate solution content based on raman spectrometer [J]. Journal of Chinese Agricultural Mechanization, 2014, 1: 88-91
- [7] Chetan Shende, Frank Inscore, Atanu Sengupta, James Stuart, Stuart Farquharson. Rapid extraction and detection of trace chlorpyrifos-methyl in orange juice by surface-enhanced Raman spectroscopy [J]. Sensing and Instrumentation for Food Quality and Safety, 2010, 4(3-4): 101-107
- [8] Wisiani Wijaya, Shintaro Pang, Theodore P. Labuza, Lili He. Rapid detection of acetamiprid in foods using surface-enhanced raman spectroscopy (SERS) [J]. Journal of Food Science, 2014, 79(4): 743-747
- [9] 张萍,郑大威,刘晶,等.基于表面增强拉曼光谱技术的豆芽 6-BA 残留快速检测方法[J].光谱学与光谱分析,2012,5: 1266-1269
- ZHANG ping, ZHENG Da-wei, LIU Jing, et al. Rapid detection of 6-benzylaminopurine in sprout beans by surface-enhanced raman spectroscopy [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2012, 5: 1266-1269
- [10] Xie Y, Mukumurezi G, Sun Y, et al. Establishment of rapid detection method of methamidophos in vegetables by surface enhanced Raman spectroscopy [J]. European Food Research and Technology, 2012, 234(6): 1091-1098
- [11] 陈永坚,冯尚源,郭小林,等.茶叶表面增强拉曼光谱的初步研究[J].光谱学与光谱分析,2012,10:2702-2705
- CHEN Yong-jian, FENG Shang-yuan, GUO Xiao-Lin, et al. Preliminary study on the surface enhanced raman spectrum of tea [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2012, 10: 2702-2705
- [12] 张德清,司民真,刘仁明,等.基于宽表面等离子体吸收带纳米银膜的制备及其 SERS 活性研究[J].光谱学与光谱分析,2012,9:2438-2441
- ZHANG De-qing, SI Min-zhen, LIU Ren-ming, et al. Preparation and SERS activity studies on substrate of nano-silver film with broad plasma absorption band [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2012, 9: 2438-2441
- [13] Rule Wigginton K, vikesland P J. Gold-coated polycarbonate membrane filter for pathogen concentration and SERS-based detection [J]. Analyst, 2010, 135(6): 1320-1326
- [14] N Sundaraganesan, S Ilakiamani, P Subramani, et al. Comparison of experimental and ab initio HF and DFT vibrational spectra of benzimidazole [J]. Spectrochimica acta Part A, Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2007, 67(3): 628-635
- [15] Kim M S, Kim M K, Lee C J, et al. Surface-enhanced Raman spectroscopy of benzimidazolic fungicides: benzimidazole and thiabendazole [J]. Bulletin of the Korean Chemical Society, 2009, 30(12): 2930-2934
- [16] 朱自清主编.拉曼光谱在化学中的应用[M].沈阳:东北大学出版社,1998
- ZHU Zi-qing. Raman spectroscopy application in chemistry [M]. Shenyang: Northeastern University Press, 1998
- [17] Tsochatzis E, Menkissoglu-Spiroudi U, Kaepouzas D, Tzimou-Tsitouridou R. A multi-residue method for pesticide residue analysis in rice grains using matrix solid-phase dispersion extraction and high-performance liquid chromatography-diode array detection [J]. Anal. Bioanal. Chem., 2010, 397(6): 2181-2190
- [18] Lo H C, Hsiung H I, Chattopadhyay S, Han H C, Chen C F, Leu J P, Chen L C. Label free sub-picomole level DNA detection with Ag nanoparticle decorated Au nanotip arrays as surface enhanced Raman spectroscopy platform [J]. Biosens Bioelectron, 2011, 26(5): 2413-2418
- [19] 李媛,肖乐辉,周乃元,等.在茶叶农药残留测定中用四氧化三铁纳米粒子去除样品中的色素[J].分析化学,2013,41(1): 63-68
- LI Yuan, XIAO Le-hui, ZHOU Nai-yuan, et al. Purification of pigments by iron oxide nanoparticles for analysis of pesticide residues in tea [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2013, 41(1): 63-68