

原创研究型文章

利用太赫兹光谱和氧化石墨烯传感器实现对芒果皮上农药残留的高灵敏度检测

王希祖^{*†}, 杨爵远[†], 张楠, 邢珍相, 朱强, 柯琳^{*†}*Institute of Materials Research and Engineering (IMRE), Agency for Science, Technology and Research (A*STAR), Singapore 138634, Singapore*

* 通讯作者: 王希祖, wangxz@imre.a-star.edu.sg; 柯琳, karen-kl@imre.a-star.edu.sg

† 这些作者对本文的贡献相同。

摘要: 在农业农田中定期监测农药是防止有毒农药化学品滥用的关键。由于通常需要分解农作物样本以提取农药残留物进而进行色谱分析, 因此寻找非破坏性的农药监测技术对于防止不必要的农作物破坏至关重要。然而, 这需要具备能够检测微量农药的分析技术。在本篇文章中, 我们展示了太赫兹 (THz) 光谱在衰减全反射模式下与低成本的氧化石墨烯 (GO) 等离子传感器相结合, 可用于对芒果皮上的农药进行敏感、快速且非破坏性的检测。在将农药溶液涂抹在芒果皮上后, 通过将其与芒果皮表面接触并施加压力, 将干燥的农药残留物转移到了氧化石墨烯传感器上。由于农药分子吸附到富含氧的氧化石墨烯表面上, 因此获得了在太赫兹范围内对应于农药化学指纹的信号。借助这种技术, 可以检测到芒果皮上约 $1 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 的农药表面浓度。

关键词: 太赫兹光谱学; 农药监测; 等离子体传感器; 农作物; 衰减全反射

1. 引言

使用化学杀虫剂是现代农业的一种做法, 目的是防止害虫破坏珍贵的粮食作物, 从而提高作物的产量和质量。化学农药以气溶胶的形式喷洒在大面积的种植园中, 落在作物或土壤上。最终, 杀虫剂会以残留物的形式留在作物表面, 或被植物本身吸收, 或渗入土壤下的地下水中。从本质上讲, 化学农药对它们要消灭的生物是有毒的。世界各地的环境和卫生部门都对杀虫剂进行监管, 少量使用通常不会对人类和更广泛的生态栖息地造成危害。然而, 过量使用或使用毒性高的杀虫剂可能会导致有害影响。例如, 含有林丹和二氯二苯基三氯乙烷 (DDT) 等有机氯化物的杀虫剂具有致癌性, 自 20 世纪 60 年代以来已基本被禁用^[1]。然而, 由于有机氯杀虫剂的高毒性使其在消灭害虫方面非常有效, 因此最近有报告称, 直到 2019 年, 世界一些地区仍在使用这类杀虫剂^[2]。

为了预防农药的滥用, 相关部门必须定期监测农业地区限制使用的农药的用量和使用情况。传统的做法是在农田内随机采集农作物样本, 然后通过液相或气相色谱法来分析其农药含量, 这需要用溶剂作用农作物以提取农药^[3]。此外, 还有一种无需收割和破坏农作物的非破坏性分析方法, 即通过分析保留在作物表面的干燥农药残留物来测量农药含量。这种方法的缺点在于, 随着时间的推移, 农作物表面的农药残留物可能会由于天气因素而被消除。因此, 用于非破坏性农药监测的分析技术必须足够敏感, 以检测到微量的农药。

近年来, 太赫兹时域光谱 (THz-TDS) 已被用于化学农药的检测和分析^[4,5], 此外, 它还被应用于医学成像、生物分子和有毒气体的检测^[6-8]。虽然使用超材料传感器可以提高太赫兹时域光谱的灵敏度, 从而增强农药的化学指纹^[9-11], 但这些传感器的制造成本高昂。更好的替代方法是使用可制成

薄膜的传感器。此前, Xu 等^[5]成功地将共价有机框架(COF)薄膜用于农药的太赫兹传感。不过,在他们的实验中,研究的农药在作物表面并不是干燥残留的状态,而是在传感器上待干的溶液状态。此外,制备 COF 薄膜需要使用乙腈和苯甲醛等危险易燃的有机溶剂,这些问题使得其难以大规模生产。石墨烯基薄膜传感器可以通过在水溶液中对石墨进行液相剥离来制备,这使得其生产成本更加低廉、安全且易于量产^[12-14]。石墨烯基材料支持表面等离子体极化子的传播,可在太赫兹范围内产生强烈的等离子体响应,因此具有很高的检测灵敏度^[15-20]。此外,由于石墨烯薄片具有大表面积和共轭二维芳香结构,可作为化学活性位点,因此它们对各种分子也具有很高的负载能力。这不仅扩大了可检测的分子种类范围,还提高了传感器对分子浓度微小变化的响应速度^[21,22]。考虑到这些优点,以前曾有人利用电化学电池^[23,24]和拉曼光谱或红外光谱等光谱技术^[25,26]探索过基于石墨烯的传感器,用于检测溶液形式的化学农药。在各种石墨烯衍生物中,氧化石墨烯(GO)可通过在水中同时氧化和剥离石墨,通常称为 Hummers 氧化法^[13,14],来大规模合成。更重要的是,GO的极性表面有利于有机农药分子的吸附,特别是那些具有极性基团的农药分子吸附到 GO 表面上。

在这项研究中,我们证明了在衰减全反射(ATR)配置下,借助本实验室制造的 GO 传感器,可以通过 THz-TDS 非破坏性的高灵敏度检测芒果皮上的农药残留。本研究使用利多卡因(图 1a)作为农药^[27,28]。为了模拟农药在芒果皮上的施用和吸附,将配制好的不同浓度的利多卡因溶液滴在芒果皮上,然后晾干。然后将芒果皮表面的部分干燥利多卡因残留物转移到 GO 传感器上进行 THz-TDS 测量。使用 GO 传感器可以检测低至 $1 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 的利多卡因表面浓度。GO 传感器的灵敏度归因于富氧的 GO 表面增强了利多卡因对 GO 的化学吸附。

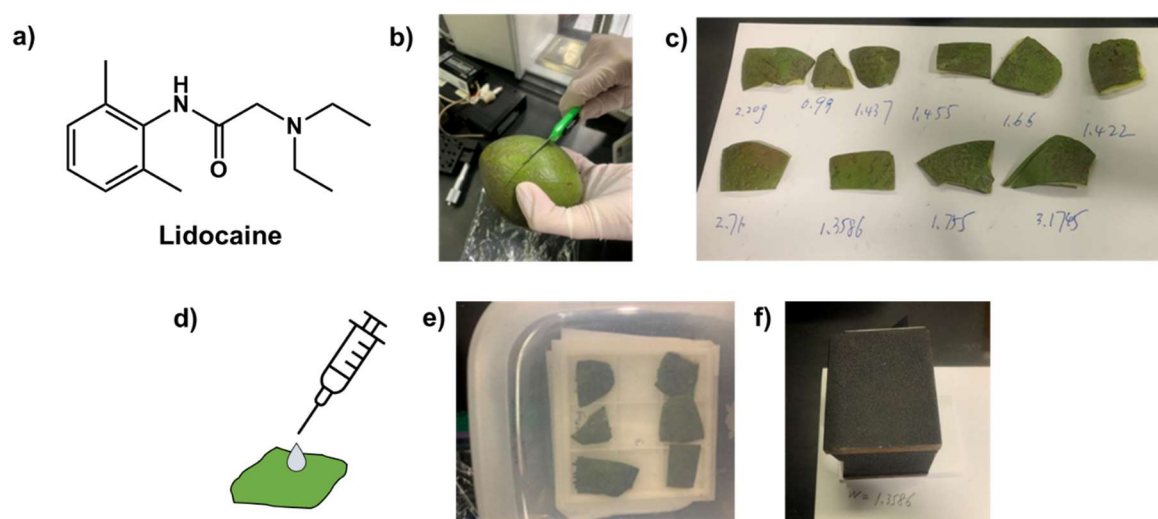


图1. (a) 利多卡因的化学式。(b-f) 照片和插图展示了在芒果皮上涂抹利多卡因以及将利多卡因残留物转移到GO传感器上的过程。(b,c) 从芒果上剥下芒果皮,切成 $1 \times 1 \text{ cm}^2$ 的小块;然后用肥皂水清洗芒果皮。(d) 将利多卡因溶液滴在清洗过的芒果皮上。(e) 将芒果皮放在一个封闭的盒子里,让溶剂蒸发,防止灰尘积聚。(f) 通过按压转移技术,将干燥的利多卡因残留物从芒果皮表面转移到GO传感器表面,这包括将GO传感器与芒果皮表面接触,并在GO传感器背面施加1 kg 的重量。

Figure 1. (a) Chemical formula of lidocaine. (b-f) Photographs and illustrations showing the procedure of lidocaine application on mango peels and transfer of lidocaine residue onto the GO sensor. (b,c) The mango peels were removed from the mango fruits and diced into smaller pieces of $1 \times 1 \text{ cm}^2$; the mango peel pieces were then cleaned with soap and water. (d) A solution of lidocaine was dropped on the cleaned mango skins. (e) The mango skins were left in a closed box to allow the solvent to evaporate and prevent dust accumulation. (f) Dried lidocaine residue was transferred from the mango skin surface to the GO sensor surface by a press-transfer technique, which involved placing the GO sensor in contact with the mango skin surface and applying a 1 kg weight on the back of the GO sensor.

2. 材料与方法

2.1. 材料

实验室合成的氧化石墨烯(以下简称为S-GO)是通过商业石墨粉末(7782-42-5, Alfa Aesar, 纯度99.9%)进行同时剥离和氧化制备的,根据经过修改的Hummers氧化法,其中包括预氧化步骤以增加氧富含官能团的数量^[13]。石墨粉末的氧化是在硫酸(H_2SO_4 ; 7664-93-9, Junsei, 日本, 纯度95%)酸化的高锰酸钾($KMnO_4$; 7722-64-7, Junsei, 日本, 99.3%)溶液中进行的,使其pH值达到4-5,这比商业氧化石墨烯合成的酸性更低,因此是更环保的条件。继续搅拌石墨粉末会导致溶液中S-GO片层的形成。温暖的S-GO溶液然后被过滤,用水洗涤以获得S-GO溶液。商业氧化石墨烯(1034343-98-0, Graphenea SA, 西班牙)在pH值为1.8-2.0条件下合成,被用作S-GO的特性参照。未掺杂的双面抛光硅(Si)晶片被切成 $1 \times 1 \text{ cm}^2$ 和 $2 \times 2 \text{ cm}^2$ 的小块,这些硅晶片被用作GO传感器的衬底。切割后的硅片经过以下清洗剂的顺序超声波清洗:商业洗涤剂溶液(Hellmanex[®] III, Hellma; 30分钟),随后是去离子水(DI; 30分钟),丙酮(67-64-1, Sigma-Aldrich; 10分钟)和异丙醇(67-63-0, Sigma-Aldrich; 10分钟)。在异丙醇的最后超声波清洗步骤后,硅片被取出并在氮气流下进行干燥。利多卡因(137-58-6, Sigma-Aldrich)的溶液是在乙醇(64-17-5, Sigma-Aldrich, 纯度95%)中制备的,浓度范围为10-3000 mg/L。从当地超市购买新鲜的芒果,将芒果皮去掉(图1b)并切成大约 $1 \times 1 \text{ cm}^2$ 的小块(图1c)。芒果皮块经彻底清洗以去除表面油脂和污染物,然后用纸巾擦干。

2.2. 制作 GO 传感器

GO传感器是通过在干净的硅基底的一侧旋涂水性胶体S-GO溶液来制备的。为了制备胶体S-GO溶液,S-GO粉末经过温和的超声波处理分散在水中,方法如之前的报告所述^[13,29-31]。胶体S-GO溶液的浓度约为 2 g L^{-1} 。在旋涂之前,用于沉积S-GO薄膜的硅表面经过UV臭氧处理10分钟。旋涂速度为2000 rpm。随后,S-GO薄膜在热板上以 $110 \text{ }^\circ\text{C}$ 干燥10分钟,以获得GO传感器。

2.3. GO 传感器特性

关于GO传感器的所有特性都是在硅基底上旋涂和干燥的S-GO薄膜上进行的。GO传感器的形态学特性是通过亮场扫描电子显微镜(电子显微镜; JEOL JSM-7001F)进行的,最大电子束加速电压为5 kV。GO传感器是未涂覆额外导电涂层的情况下进行成像的。GO传感器的碳键合状态是通过X射线光电子能谱(X射线光电子能谱学; Thermo Fisher Scientific VG ESCALab)进行的,配备了单色Al $K\alpha$ 源(1486.81 eV)^[32]。在XPS C 1s谱上执行了Shirley背景扣除,然后使用Origin软件(OriginPro 2017, OriginLab, 美国马萨诸塞州)进行峰拟合和定量分析。GO传感器的碳微结构是通过拉曼光谱学在室温下进行的,在使用532 nm激光和激发功率约为1 mW的共聚焦拉曼显微镜(WITec Alpha 300R)中进行,激光束通过100倍物镜对准样品。采用具有600条/mm的色散光栅(BLZ = 500 nm)来收集拉曼信号。测得的光谱通过从测得的光谱中减去黑暗(背景)光谱来进行基线校正。对基线校正光谱进行峰拟合和定量分析使用了Origin软件。

2.4. 从芒果皮表面转移利多卡因至 GO 传感器

为了模拟检测农作物表面的干农药残留,将利多卡因溶液涂抹在芒果皮表面,待其蒸发后再将利多卡因残留转移到GO传感器上。将每种浓度的100 μL 利多卡因溶液直接滴在不同的干净芒果表皮上(图1d),并在环境条件下在密闭的盒子中存放1小时,这样既可使溶剂挥发,又可防止灰尘

在此期间积聚在芒果表皮上（图 1e）。为了将干燥的利多卡因残留物从芒果皮转移到GO传感器上，将GO传感器表面与芒果皮表面接触。然后用一个1 kg的砝码将GO传感器压在芒果皮表面（图 1f）。在此位置放置至少12小时。

在此位置放置至少12小时。

2.5. 利用气相色谱质谱法（GCMS）测量利多卡因

气相色谱质谱法（GCMS; Agilent 7890A）用于验证滴加在芒果皮上的利多卡因量。将滴加了10–380 mg/L 乙醇利多卡因溶液的芒果皮切成小块，浸泡在1.5 mL 二氯甲烷（DCM; 75-09-2, Sigma Aldrich）中至少12小时，使吸附的利多卡因完全溶解。然后在进行GCMS测量前对溶液进行过滤，以去除芒果皮浆。1 mL 滤液用于GCMS分析。表 1 列出了用于利多卡因分析的GCMS仪器参数和烘箱温度程序。根据GCMS设置，与利多卡因分子种类相对应的峰出现在保留时间26.42分钟处，这被用作衡量DCM溶液中利多卡因含量的主要指标。为了确定压榨转移后残留在芒果皮表面的利多卡因量，将压榨转移后的芒果皮溶解在二氯甲烷中，然后用GCMS分析过滤后的溶液（不含任何芒果皮果肉）。

表 1. 用于测量芒果皮中利多卡因含量的GCMS仪器参数和烘箱温度程序。

Table 1. GCMS instrument parameters and oven temperature program used for measurement of lidocaine content on mango skins.

GCMS settings	Parametric values
Instrumentation	Agilent 7890A chromatograph equipped with a 7693A auto-injector and a 5975C MSD mass detector
Column	HP-5, (5% Phenyl)-methylpolysiloxane, non-polar
Injector temperature	280 °C
Injection volume	2 µL
Injection mode	Split
Column flow rate	1 mL/min
Split ratio	10:1
Carrier gas	Helium
Mass spectrometer mode	Electron impact positive ionization (EI+)
Scanning mass range	50 to 550 m/z
Oven temperature program	50 °C for 1 min, then 5 °C/min ramp to 300 °C, hold at 300 °C for 5 min

2.6. 太赫兹时域光谱（THz-TDS）测量法

太赫兹辐射是利多卡因等药物化合物的有效探针，因为太赫兹辐射的频率范围与其分子间和分子内振动的特征能量相对应。所有THz-TDS测量都是在商用THz-TDS光谱仪（TPS Spectra 3000, TeraView Limited, 剑桥）的ATR配置下进行的。图 2 是THz-TDS测量装置的示意图。

使用夹具将每个GO传感器压入单晶硅ATR棱镜表面，从而获取光谱数据。在太赫兹THz-TDS测量过程中，一束在太赫兹区域具有宽带频率的脉冲激光束被传输到硅ATR棱镜中。太赫兹光束到棱镜-样品界面的入射角设定为57°，这导致光束在界面上发生全内反射。太赫兹脉冲发出的一系列能量会形成一个逃逸电场，穿透样品的次表面（大约几十到几百微米深）^[33]，其特征振动能量会被GO传感器上的利多卡因吸收。这反过来又会引起反射太赫兹脉冲的振幅和相位发生变化，振幅和相位变化的大小可用来确定GO传感器上利多卡因的含量（浓度）。先以裸GO传感器为参照物，然后以吸

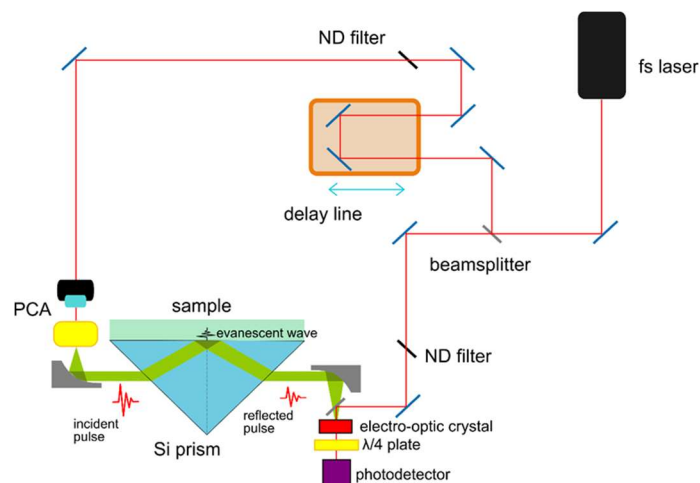


图2. 用于衰减全反射 (ATR) 配置测量的THz-TDS设置示意图。入射到棱镜-样品界面的脉冲太赫兹光束发生全内反射, 并发射出与GO传感器表面相互作用的蒸发波。GO传感器上吸附的杀虫剂化学物质吸收的能量会导致反射太赫兹脉冲的振幅和相位发生变化, 从而用来测量GO传感器上的杀虫剂含量。

Figure 2. Schematic illustration of the THz-TDS setup for measurements in the attenuated total reflection (ATR) configuration. A pulsed THz beam incident at the prism-sample interface undergoes total internal reflection and emits an evanescent wave that interacts with the GO sensor surface. Energy absorbed by the adsorbed pesticide chemical on the GO sensor causes a change in the amplitude and phase of the reflected THz pulse, which is used as a measure of the pesticide content on the GO sensor.

附了利多卡因的GO传感器为参照物, 采集太赫兹时域光谱。每个光谱包括1800次扫描, 扫描频率为每秒30次, 持续60秒, 频率分辨率设定为 7.6×10^{-3} THz。

2.7. 太赫兹时域光谱 (THz-TDS) 数据处理

首先通过减去在没有GO传感器的情况下获得的信号, 对测量的ATR光谱进行背景减法。然后将背景减去的光谱归一化为入射太赫兹脉冲, 以考虑入射脉冲强度的变化。通过对时域频谱进行快速傅立叶变换 (FFT), 可以得出相应的频域ATR频谱。假设所有的反射损失都被GO传感器和吸附的利多卡因吸收了, 那么就可以根据ATR数据利用已有公式计算出不同频率的吸收系数 (图A1)^[34-36]。从图中可以看出, 利多卡因的指纹吸收在1.5–2.5 THz范围内。

将吸附了利多卡因的GO传感器在1.5–2.5 THz范围内的最大ATR信号除以原始GO在相同频率下的ATR信号的大小, 然后将结果减去1, 就得出吸附了利多卡因的GO传感器的ATR反射强度。每个样品共测量了八个不同的位置, ATR反射强度是根据这八个位置测量的平均强度值确定的。

2.8. 利用 THz-TDS 校正利多卡因浓度

在对从芒果皮中转移出来的利多卡因进行THz-TDS测量之前, 必须用已知量的利多卡因浓度对GO传感器进行校准, 以便将ATR强度与利多卡因浓度联系起来。将100 μ L不同浓度的利多卡因 (在10 mg/L至3000 mg/L的DCM溶液中) 直接滴在不同的新鲜GO传感器表面。将GO传感器放在环境条件下的封闭箱中晾干, 使溶剂蒸发, GO传感器上只留下吸附的利多卡因残留物。随后, 对这些GO传感器进行THz-TDS测量。根据THz-TDS频域光谱, 确定了每种利多卡因溶液浓度的ATR强度, 从而绘制出校准曲线。

3. 结果和讨论

3.1. GO 传感器的特性

在滴注和压转之前, 用利多卡因进行了实验, 并对原始 GO 传感器进行了表征, 以确定其制造后的质量。利用溶液中的 GO 分散体制作宏观 GO 薄膜和膜的方法已有大量文献记载^[37]。为了观察 GO 传感器的形态, 对其进行了扫描电子显微镜成像。从低倍率图像中可以明显看出, S-GO 薄膜具有平滑的形态, 与硅基底表面相吻合 (图 3a)。仔细观察扫描电子显微镜图像, 还可以发现薄膜表面存在数十微米的皱纹。在硅表面颗粒上覆盖的 S-GO 薄膜放大图像中, 皱纹更加明显 (图 3b)。这表明 GO 薄膜是连续的, 并表现出一定的弹性特性。之前曾观察到由水性 GO 分散体形成的 GO 薄膜出现起皱现象, 其原因是薄膜的干燥过程不受控制^[38]。此外, S-GO 薄膜的形貌与在硅晶片基底上旋涂商用 GO 粉末水性分散体形成的商用 GO 薄膜相似, 如它们的 SEM 图像并排比较所示 (图 A2)。总之, 这些观察结果表明, S-GO 和商用 GO 薄膜在多达数百平方微米的大面积上具有宏观均匀性和连续性。

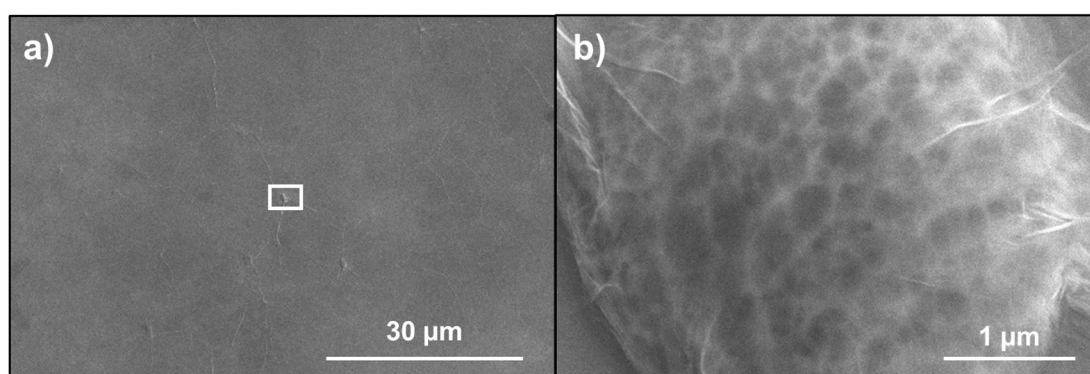


图 3. (a,b) S-GO 在硅衬底上旋涂并在热板上烘干后的扫描电子显微镜图像, 以便制成 GO 传感器。图像 (b) 是图像 (a) 中白色矩形所包围区域的放大图像。

Figure 3. (a,b) Scanning electron microscopy images of S-GO after having been spin-coated onto a silicon substrate and dried on a hot plate to be made into the GO sensor. Image (b) is a magnified image of the area bounded by the white rectangle in image (a).

XPS 主要用于研究 GO 传感器的氧化程度。我们将 S-GO 薄膜的 XPS C 1s 光谱分解为三个组成峰, 即用高斯成分拟合的 sp^2/sp^3 C-C (284.8 eV)、C-O (286.9 eV) 和 O-C=O (288.4 eV) 峰 (图 4a)^[39]。对峰面积的整合显示, S-GO 薄膜被高度氧化, C-O 部分占 42.7%, O-C=O 部分占 9.3%, sp^2/sp^3 C-C 部分占 48.0%。C-O 基团通常来自表面的羟基功能, 而 O-C=O 基团主要来自羧基功能。因此, 我们可以得出结论, 大部分富氧官能团都是羟基。根据 C-O 和 O-C=O 峰面积与总 C 1s 面积之比, C 1s 光谱确定 S-GO 的氧化程度约为 52.0%。这与通过 XPS C 1s 以相同方式测量的商用 GO 的氧化程度 55.2%相当, 但略低于该值 (图 4b)。表 2 列出了 S-GO 和商用 GO 的组成峰面积和氧化程度。

表 2. 从硅上的 S-GO 和商用 GO 薄膜的 XPS 光谱中提取的关键数据摘要。

Table 2. Summary of key data extracted from the XPS spectra of S-GO and commercial GO films on silicon.

Sample	Peak areas (a.u.)			Deg. of oxidation (%)
	sp^2/sp^3 C-C	C-O	O-C=O	
S-GO	2527.2	2244.1	488.5	52.0
Commercial GO	2471.4	2591.1	457.1	55.2

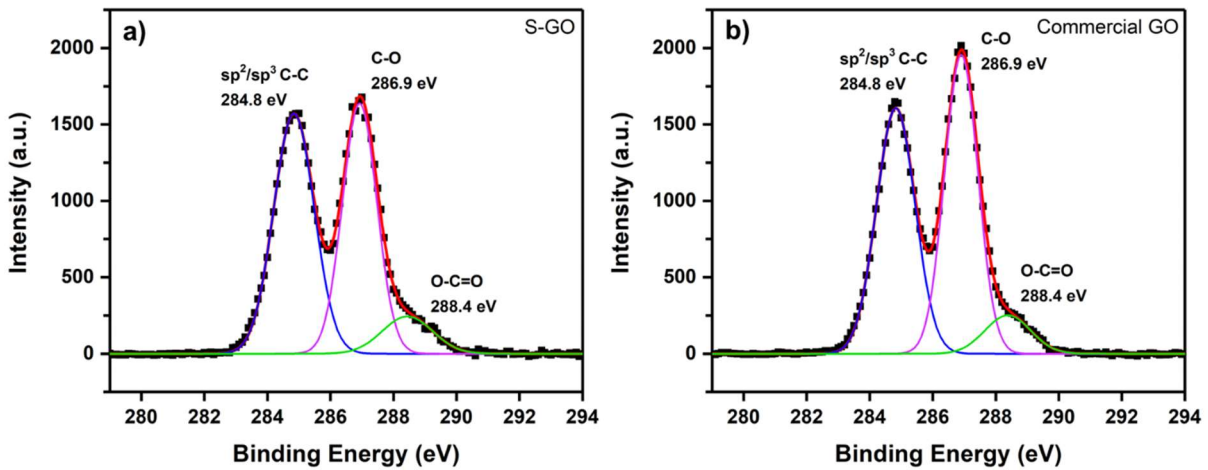


图 4. 三个高斯拟合下，硅上 (a) S-GO 和 (b) 商用 GO 薄膜的 XPS 高分辨率 C 1s 光谱。
 Figure 4. XPS high-resolution C 1s spectra of (a) S-GO and (b) commercial GO films on silicon, fitted with three Gaussian.

随后，拉曼光谱对 GO 传感器的微观结构进行了表征。GO 薄膜在 1150–1850 cm^{-1} 波长区域的拉曼光谱被分解为四个组成峰，分别归因于 G、D、D' 和 D'' 波段的洛伦兹分量 (图 5a) [40]。另一方面，1350 cm^{-1} 处的 D 波段是由于 sp^2 碳微结构中存在缺陷而产生的缺陷激活波段。1613 cm^{-1} 处的 D' 波段与 D 波段一样，是 sp^2 碳材料中的另一个缺陷激活波段，当缺陷浓度处于中等水平时，该波段会变得更加明显 [41]。最后，1524 cm^{-1} 处的 D'' 带与材料中 sp^2 碳无定形相的比例有关 [42]。与典型的商用 GO 和氧化石墨材料相比 (图 5b)，S-GO 的拉曼光谱具有相似的形状，D 峰与 G 峰的强度比 (I_D/I_G) 约为 1.6 [43]，这使我们得出结论，S-GO 薄膜的碳微观结构与商用 GO 相似。然而，在这些研究中，作者将约 1600 cm^{-1} 处的宽峰视为单一的 G 峰，而不是 G 峰和 D' 峰分量的总和，因此根据原始 (未拟合) 光谱计算出 I_D/I_G 比值 [42,44]。表 3 列出了 S-GO 和商用 GO 的拉曼峰位置和 I_D/I_G 比值摘要。

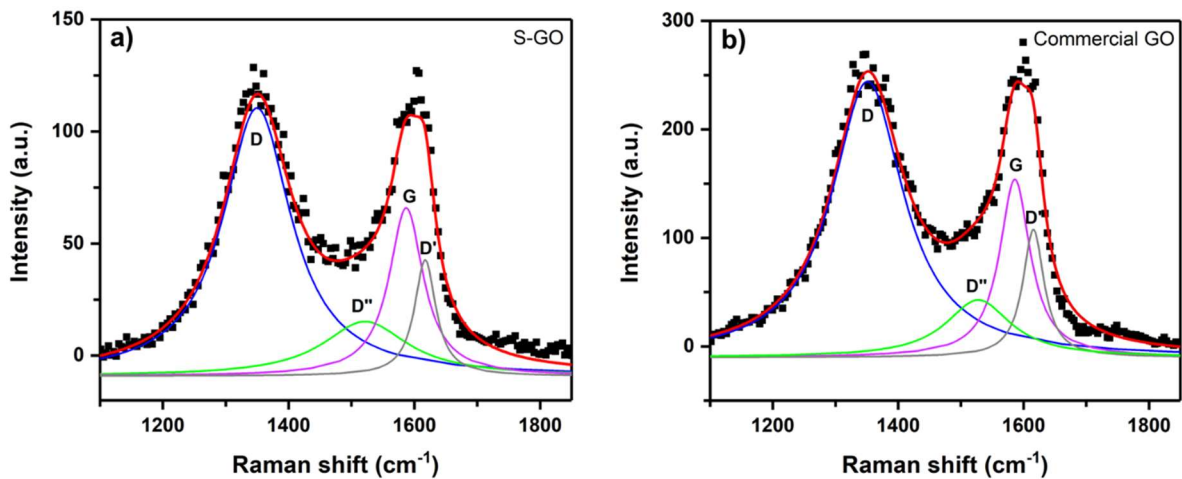


图 5. 硅上 (a) S-GO 和 (b) 商用 GO 薄膜的拉曼光谱，用代表 D, D'', G 和 D' 峰四个洛伦兹分量拟合。
 Figure 5. Raman spectra of (a) S-GO and (b) commercial GO films on silicon, fitted with four Lorentzian components that represent the D, D'', G and D' peaks.

表3. 从硅上的S-GO和商用GO薄膜的拉曼光谱中提取的关键数据摘要。

Table 3. Summary of key data extracted from the Raman spectra of S-GO and commercial GO films on silicon.

Sample	Peak positions (cm ⁻¹)				I _D /I _G
	D	D'	G	D''	
S-GO	1349.9	1521.6	1587.1	1617.3	1.59
Commercial GO	1351.3	1527.7	1586.2	1615.7	1.55

3.2. 测定芒果皮上的利多卡因残留量

GCMS 被用作一个基准, 用以测定在将利多卡因滴在芒果皮上并进行压力转移到 GO 传感器之前和之后的利多卡因投滴量。实验中采用了 10–380 mg/L 的利多卡因浓度范围。在滴液投放过程中, 液滴在芒果皮表面的面积约为 1 cm²。这一信息有助于我们估算芒果皮表面的利多卡因浓度。在这个浓度范围内, 我们对两组数据进行了线性回归分析, 并得到了通过原点的最佳拟合线 (见图 6)。在应用压力转移程序后, 明显观察到 GCMS 信号强度显著下降, 表明成功将相当数量的利多卡因转移到了 GO 传感器上。因此, 通过比较两个线性拟合的斜率, 我们可以估算出通过压力转移程序转移到 GO 传感器上的利多卡因的大致比例, 计算结果约为最初滴在芒果皮上的利多卡因总量的 68%。

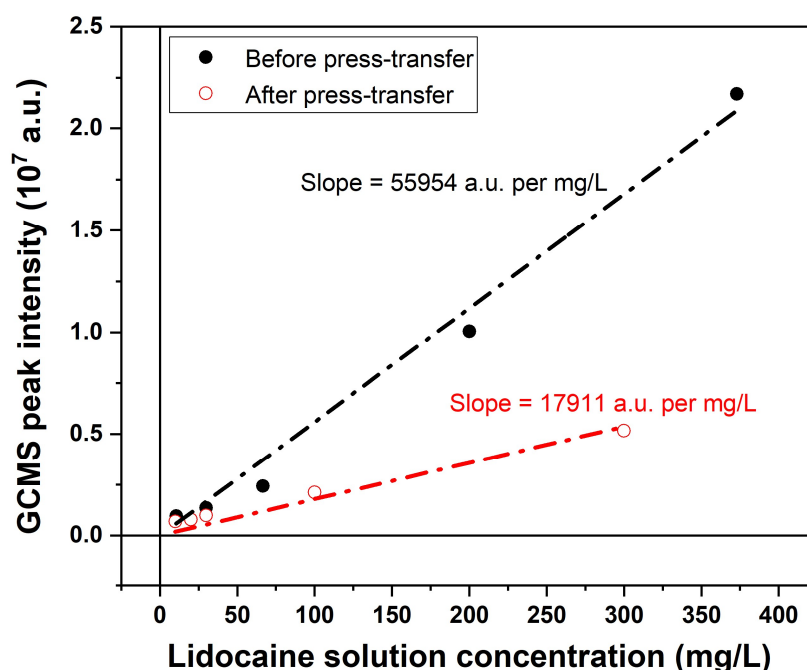


图 6. 研究了滴涂利多卡因溶液在芒果皮上的浓度与通过气相色谱质谱联用 (GCMS) 测量的利多卡因峰强度之间的关系, 包括在压力转移至 GO 传感器之前和之后的情况。对这两组数据进行了线性回归分析, 以获得通过原点的最佳拟合线。

Figure 6. Relationship between the concentration of drop-cast lidocaine solution on mango skins and the peak intensity of lidocaine measured by gas chromatography-mass spectrometry (GCMS), before and after press-transfer onto a GO sensor. Linear regression was performed on both data sets to obtain a best-fit line for each data set that passes through the origin.

为了研究 ATR 强度响应与利多卡因浓度之间的关系, 我们测定了在不同浓度的滴涂利多卡因溶液, 浓度范围从 10 mg/L 到 3000 mg/L 上测得的 GO 传感器的 THz-TDS 光谱中的 ATR 强度 (见图 7a)。我们观察到 ATR 强度的趋势在不同浓度的滴涂利多卡因下有两个明显的区域: 一个是低浓度区域, 对应于浓度小于 350 mg/L (<35 μg/cm²), 另一个是高浓度区域, 对应于浓度 ≥350 mg/L (≥35 μg/cm²)。这两个区域内 ATR 强度响应的差异可以归因于在不同负载的利多卡因分子存在下, GO 表面的含氧功能性位点的可用性 (见图 7b)。GO 的等离激元响应对分子在 GO 表面的化学吸附非常敏

感。在低浓度区域 (<350 mg/L) 中, GO 上的吸附位点丰富, 几乎所有利多卡因分子都可以化学吸附到 GO 表面, 导致 ATR 响应对利多卡因浓度非常敏感。这一区域一直延伸到中等浓度的 350 mg/L, 其中大多数 GO 上的吸附位点都被完全占据。随着利多卡因浓度上升到 350 mg/L 以上, 第一层吸附的利多卡因分子开始妨碍后续分子迁移和附着到底层 GO 吸附位点上。由于上层的利多卡因分子未结合到 GO 表面不会对 ATR 信号中观察到的等离激元响应产生影响, 因此在这一区域内, 我们观察到 ATR 强度随着利多卡因浓度的增加上升较小。

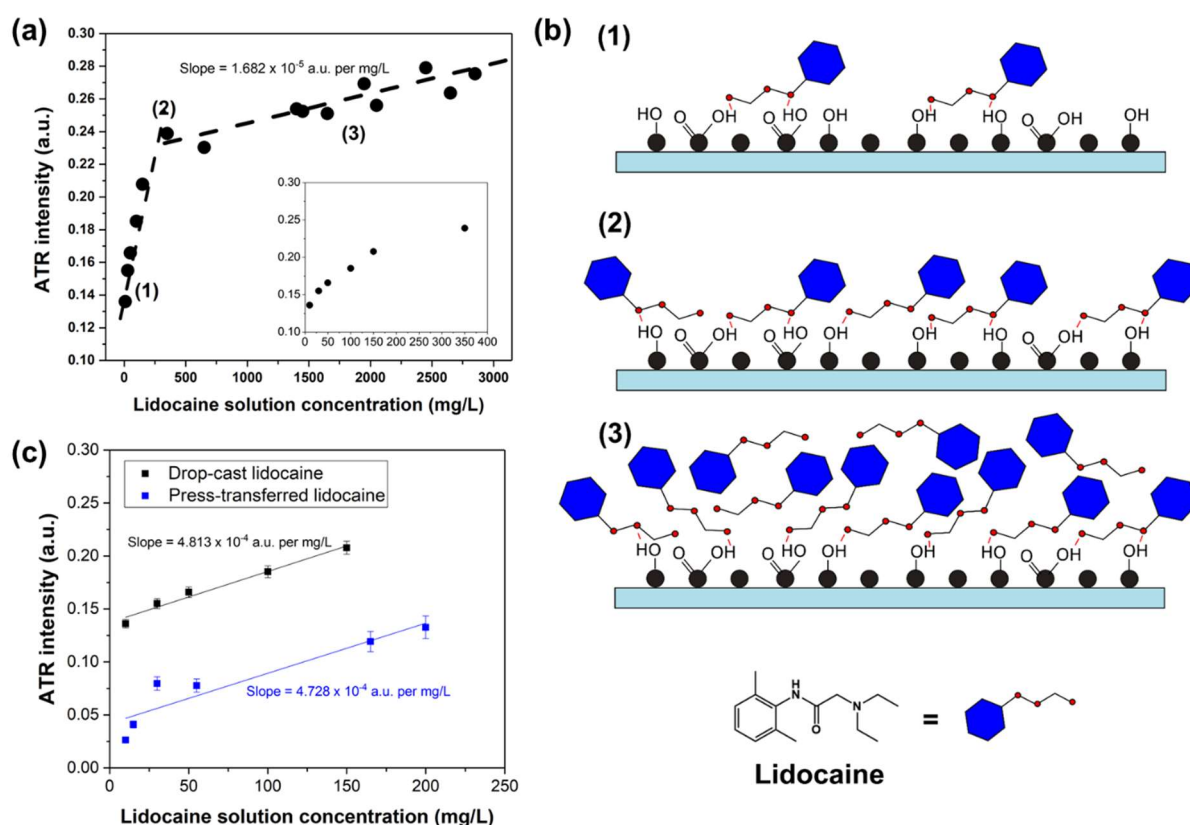


图7. (a) ATR强度随着利多卡因溶液浓度的变化, 用于滴涂利多卡因到GO传感器上。观察到两种不同的趋势, 一种在低浓度的利多卡因条件下 (<350 mg/L), 另一种在高浓度的利多卡因条件下 (≥ 350 mg/L)。插图显示了低浓度区域 (10–350 mg/L) 中数据点的清晰视图。(b) 图显示了GO传感器表面被利多卡因分子饱和程度的不同情况, 分别对应于 (a) 中观察到的低浓度 (1)、中等浓度 (2) 和高浓度 (3)。(c) 比较直接滴涂到GO传感器上的利多卡因溶液与滴涂到芒果皮上, 然后通过压力转移到GO传感器上的利多卡因溶液在浓度达到200 mg/L的情况下的ATR强度。

Figure 7. (a) Variation of ATR intensity with lidocaine solution concentration for drop-cast lidocaine on the GO sensor. Two different regimes were observed, one at low lidocaine concentrations (<350 mg/L) and one at high lidocaine concentrations (≥ 350 mg/L). The inset shows a clearer view of the data points in the low-concentration regime (10–350 mg/L). (b) Schematic illustrations showing the degree of saturation of the GO sensor surface by the lidocaine molecules at (1) low concentration, (2) intermediate concentration, and (3) high concentration as observed in (a). (c) Comparison of ATR intensities for lidocaine solutions drop-cast directly onto the GO sensor versus lidocaine solutions drop-cast on mango skins then press-transferred onto the GO sensor for concentrations up to 200 mg/L.

为了研究从芒果皮上压力转移的利多卡因分子, 我们侧重于低浓度范围 (10–200 mg/L), 以探究 THz-TDS 技术在利多卡因检测方面的灵敏度。我们将滴涂和压力转移的利多卡因的 ATR 强度数据拟合成线性趋势线 (见图 7c)。压力转移的利多卡因样品的 ATR 峰强度始终低于滴涂的利多卡因。这个趋势并不令人意外, 因为在压力转移过程之后, 预计芒果皮表面会残留一些利多卡因残留物; 这也通过 GCMS 测量得到了证实。然而, 可以观察到, 两个趋势线之间的 ATR 强度比值与从图 6 中的 GCMS 测量确定的利多卡因残留物转移比率 (约为 68%) 不相符。这种差异可以归因于乙醇型利

多卡因溶液直接滴涂在 GO 传感器上与从芒果皮压力转移的利多卡因之间的不同 ATR 信号基线。ATR 信号基线的差异可能是由于在溶剂干燥后, 在两个不同表面上发展出不同的利多卡因表面浓度分布, 以及滴涂的利多卡因溶液中的乙醇分子在干燥后仍然在 GO 上发生化学吸附的可能性。尽管如此, 在这些低浓度的利多卡因下, 我们仍然可以观察到 ATR 强度随着利多卡因浓度变化而变化, 这表明传感器具有响应性。此外, 即使对于滴涂在芒果皮上的最低浓度为 10 mg/L 的利多卡因溶液 (表面浓度为 1 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$), THz-TDS ATR 仍然可以检测到微量的压力转移的利多卡因分子^[42]。这些结果表明, 结合 GO 传感器的 THz-TDS ATR 技术对于低浓度的利多卡因检测具有敏感性, 因此可以用于高灵敏度的检测其他农药化学品。

4. 结论

我们成功地展示了 THz-TDS 在 ATR 模式下, 结合等离子体性质的 GO 传感器, 可用作一种非破坏性方法, 用于测量芒果皮上低至 1 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 的农药低表面浓度。我们在实验室内合成了 GO, 通过在比商业 GO 合成条件更温和的水性介质中同时剥离和氧化商业石墨, 使合成过程更环保、更安全, 同时保持了低成本和可扩展性。GO 传感器是通过将 GO 的水分散液旋涂到抛光的硅片表面制备的, 形成了连续且均匀的 GO 薄膜。尽管是非商业合成, 但发现 GO 薄膜在质量上与商业 GO 薄膜相媲美, 具有相似的碳微观结构、表面氧化程度和薄膜均匀性。为了模拟将农药应用到水果皮表面, 不同浓度的利多卡因溶液被滴在芒果皮上并晾干。随后, 使用压力转移技术将干燥的农药残留物转移到 GO 传感器上, 而不必破坏芒果皮。由于 GO 传感器提供的等离激元增强效应, THz-TDS 在 ATR 模式下被发现对 GO 传感器上的压力转移的利多卡因具有足够的灵敏度, 即使在最低的利多卡因溶液浓度为 10 mg/L, 对应于芒果皮上的利多卡因表面浓度约为 1 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 下, 也能够检测到。然而, GO 传感器的高分辨率只能在低利多卡因溶液浓度区域 (<350 mg/L (表面浓度 <35 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$)) 中实现, 超过这个浓度, 由于 GO 传感器在较高利多卡因量下饱和, 分辨率会降低。这项研究表明, GO 薄膜 THz 传感器潜在地可以用于农产品上痕量农药的非破坏性检测, 以进行农药监测和管制。未来对这种 GO 薄膜 THz 传感器的研究可能包括将这些 GO 薄膜应用于能更好贴合农作物表面的柔性基底上, 以及研究它们对其他类型农药化学品的敏感性 (需获得许可批准)。

作者贡献

概念化, 柯琳和王希祖; 方法学, 张楠和邢珍相; 软件, 柯琳; 验证, 柯琳和朱强; 形式分析, 王希祖; 调查, 柯琳和朱强; 数据整理, 柯琳; 原始草稿撰写, 杨爵远; 审阅和编辑, 杨爵远和王希祖; 监督, 朱强; 项目管理, 柯琳和朱强; 资金获取, 柯琳。所有作者均已阅读并同意手稿的出版版本。

利益冲突

作者声明没有利益冲突。

参考文献

1. Aktar WM, Sengupta D, Chowdhury A. Impact of pesticides use in agriculture: Their benefits and hazards. *Interdisciplinary Toxicology* 2009; 2(1): 1–12. doi: 10.2478/v10102-009-0001-7
2. Kayawe B. Widespread use of DDT for malaria control worries environmentalist. Available online: <https://www.un.org/africarenewal/magazine/january-2022/widespread-use-ddt-malaria-control-worries-environmentalist> (accessed on 14 February 2023).

3. González-Curbelo MÁ, Varela-Martínez DA, Riaño-Herrera DA. Pesticide-residue analysis in soils by the QuEChERS method: A review. *Molecules* 2022; 27(13): 4323. doi: 10.3390/molecules27134323
4. Hua Y, Zhang H. Qualitative and quantitative detection of pesticides with terahertz time-domain spectroscopy. *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques* 2010; 58(7): 2064–2070. doi: 10.1109/TMTT.2010.2050184
5. Xu W, Wang S, Li W, et al. Pesticide detection with covalent-organic-framework nanofilms at terahertz band. *Biosensors and Bioelectronics* 2022; 209: 114274. doi: 10.1016/j.bios.2022.114274
6. Peng Y, Shi C, Zhu Y, et al. Terahertz spectroscopy in biomedical field: A review on signal-to-noise ratio improvement. *Photonix* 2020; 1: 12. doi: 10.1186/s43074-020-00011-z
7. Komatsu K, Iwamoto T, Ito H, Saitoh H. THz gas sensing using terahertz time-domain spectroscopy with ceramic architecture. *ACS Omega* 2022; 7(35): 30768–30772. doi: 10.1021/acsomega.2c01635
8. Lee SH, Choe JH, Kim C, et al. Graphene assisted terahertz metamaterials for sensitive bio-sensing. *Sensors and Actuators B: Chemical* 2020; 310: 127841. doi: 10.1016/j.snb.2020.127841
9. Lee DK, Kim G, Kim C, et al. Ultrasensitive detection of residual pesticides using THz near-field enhancement. *IEEE Transactions on Terahertz Science and Technology* 2016; 6(3): 389–395. doi: 10.1109/TTHZ.2016.2538731
10. Qin G, Zou K, Li Y, et al. Pesticide residue determination in vegetables from western China applying gas chromatography with mass spectrometry. *Biomedical Chromatography* 2016; 30(9): 1430–1440. doi: 10.1002/bmc.3701
11. Ye Y, Zhang Y, Zhao Y, et al. Sensitivity influencing factors during pesticide residue detection research via a terahertz metasensor. *Optics Express* 2021; 29(10): 15255–15268. doi: 10.1364/OE.424367
12. Tyurnina AV, Tzanakis I, Morton J, et al. Ultrasonic exfoliation of graphene in water: A key parameter study. *Carbon* 2020; 168: 737–747. doi: 10.1016/j.carbon.2020.06.029
13. Hummers WS Jr, Offeman RE. Preparation of graphitic oxide. *Journal of the American Chemical Society* 1958; 80(6): 1339–1339. doi: 10.1021/ja01539a017
14. Yu H, Zhang B, Bulin C, et al. High-efficient synthesis of graphene oxide based on improved hummers method. *Scientific Reports* 2016; 6(1): 36143. doi: 10.1038/srep36143
15. Ju L, Geng B, Horng J, et al. Graphene plasmonics for tunable terahertz metamaterials. *Nature Nanotechnology* 2011; 6(10): 630–634. doi: 10.1038/nnano.2011.146
16. Ranjan P, Gaur S, Yadav H, et al. 2D materials: Increscent quantum flatland with immense potential for applications. *Nano Convergence* 2022; 9: 26. doi: 10.1186/s40580-022-00317-7
17. Chiu NF, Huang TY. Sensitivity and kinetic analysis of graphene oxide-based surface plasmon resonance biosensors. *Sensors and Actuators B: Chemical* 2014; 197: 35–42. doi: 10.1016/j.snb.2014.02.033
18. Cittadini M, Bersani M, Perrozzini F, et al. Graphene oxide coupled with gold nanoparticles for localized surface plasmon resonance based gas sensor. *Carbon* 2014; 69: 452–459. doi: 10.1016/j.carbon.2013.12.048
19. Wu T, Liu S, Luo Y, et al. Surface plasmon resonance-induced visible light photocatalytic reduction of graphene oxide: Using Ag nanoparticles as a plasmonic photocatalyst. *Nanoscale* 2011; 3(5): 2142–2144. doi: 10.1039/c1nr10128e
20. Mencarelli D, Nishina Y, Ishikawa A, et al. THz plasmonic resonances in hybrid reduced-graphene-oxide and graphene patterns for sensing applications 2017; 3(1), 89–96. doi: 10.1515/odps-2017-0011
21. Zhang X, Xiang D, Wu Y, et al. High-performance flexible strain sensors based on biaxially stretched conductive polymer composites with carbon nanotubes immobilized on reduced graphene oxide. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 2021; 151: 106665. doi: 10.1016/j.compositesa.2021.106665
22. Justino CIL, Gomes AR, Freitas AC, et al. Graphene based sensors and biosensors. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 2017; 91: 53–66. doi: 10.1016/j.trac.2017.04.003
23. Ananda Murthy HC, Gebremedhn Kelele K, Ravikumar CR, et al. Graphene-supported nanomaterials as electrochemical sensors: A mini review. *Results in Chemistry* 2021; 3: 100131. doi: 10.1016/j.rechem.2021.100131
24. Shao Y, Wang J, Wu H, et al. Graphene based electrochemical sensors and biosensors: A review. *Electroanalysis* 2010; 22(10): 1027–1036. doi: 10.1002/elan.200900571
25. Chi SC, Lee CL, Chang CM. Adsorption of pesticides, antibiotics and microcystin-Lr by graphene and hexagonal boron nitride nano-systems: A semiempirical PM7 and theoretical HSAB study. *Crystals* 2022; 12(8): 1068. doi: 10.3390/cryst12081068
26. Pang S, Yang T, He L. Review of surface enhanced Raman spectroscopic (SERS) detection of synthetic chemical pesticides. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 2016; 85(Part A): 73–82. doi: 10.1016/j.trac.2016.06.017
27. Chinn C, Lund AE, Yim GW. The central actions of lidocaine and a pesticide, chlordimeform. *Neuropharmacology* 1977; 16(12): 867–871. doi: 10.1016/0028-3908(77)90150-2
28. Lapiéd B, Grolleau F, Sattelle DB. Indoxacarb, an oxadiazine insecticide, blocks insect neuronal sodium channels. *British Journal of Pharmacology* 2001; 132(2): 587–595. doi: 10.1038/sj.bjp.0703853.

29. Cote LJ, Kim F, Huang J. Langmuir-blodgett assembly of graphite oxide single layers. *Journal of the American Chemical Society* 2009; 131(3): 1043–1049. doi: 10.1021/ja806262m
30. Cote LJ, Cruz-Silva R, Huang J. Flash reduction and patterning of graphite oxide and its polymer composite. *Journal of the American Chemical Society* 2009; 131(31): 11027–11032. doi: 10.1021/ja902348k
31. Kim J, Cote LJ, Kim F, et al. Graphene oxide sheets at interfaces. *Journal of the American Chemical Society* 2010; 132(23): 8180–8186. doi: 10.1021/ja102777p
32. Carvalho A, Costa MCF, Marangoni VS, et al. The degree of oxidation of graphene oxide. *Nanomaterials* 2021; 11(3): 560. doi: 10.3390/nano11030560
33. Obradovic J, Newnham DA, Taday PF. Attenuated total reflection explores the terahertz region. Available online: <https://www.americanlaboratory.com/913-Technical-Articles/1457-Attenuated-Total-Reflection-Explores-the-Terahertz-Region/> (accessed on 9 February 2023).
34. Holm RT, Palik ED. Thin-film absorption coefficients by attenuated-total-reflection spectroscopy. *Applied Optics* 1978; 17(3): 394–403. doi: 10.1364/AO.17.000394
35. Hirori H, Yamashita K, Nagai M, Tanaka K. Attenuated total reflection spectroscopy in time domain using terahertz coherent pulses. *Japanese Journal of Applied Physics* 2004; 43(10A): L1287. doi: 10.1143/JJAP.43.L1287
36. Lai WE, Zhang HW, Zhu YH, Wen QY. A novel method of terahertz spectroscopy and imaging in reflection geometry. *Applied Spectroscopy* 2013; 67(1): 36–39. doi: 10.1366/12-06713
37. Cruz-Silva R, Endo M, Terrones M. Graphene oxide films, fibers, and membranes. *Nanotechnology Reviews* 2016; 5(4): 377–391. doi: 10.1515/ntrev-2015-0041
38. Tardani F, Neri W, Zakri C, et al. Shear rheology control of wrinkles and patterns in graphene oxide films. *Langmuir* 2018; 34(9): 2996–3002. doi: 10.1021/acs.langmuir.7b04281
39. Gengenbach TR, Major GH, Linford MR, Easton CD. Practical guides for x-ray photoelectron spectroscopy (XPS): Interpreting the carbon 1s spectrum. *Journal of Vacuum Science & Technology A* 2021; 39(1): 013204. doi: 10.1116/6.0000682
40. Lee AY, Yang K, Anh ND, et al. Raman study of D* band in graphene oxide and its correlation with reduction. *Applied Surface Science* 2021; 536: 147990. doi: 10.1016/j.apsusc.2020.147990
41. Eckmann A, Felten A, Mishchenko A, et al. Probing the nature of defects in graphene by raman spectroscopy. *Nano Letters* 2012; 12(8): 3925–3930. doi: 10.1021/nl300901a
42. López-Díaz D, López Holgado M, García-Fierro JL, Velázquez MM. Evolution of the raman spectrum with the chemical composition of graphene oxide. *The Journal of Physical Chemistry C* 2017; 121(37): 20489–20497. doi: 10.1021/acs.jpcc.7b06236
43. Muzyka R, Drewniak S, Pustelny T, et al. Characterization of graphite oxide and reduced graphene oxide obtained from different graphite precursors and oxidized by different methods using raman spectroscopy. *Materials* 2018; 11(7): 1050. doi: 10.3390/ma11071050
44. Claramunt S, Varea A, López-Díaz D, et al. The importance of interbands on the interpretation of the raman spectrum of graphene oxide. *The Journal of Physical Chemistry C* 2015; 119(18): 10123–10129. doi: 10.1021/acs.jpcc.5b01590

附录

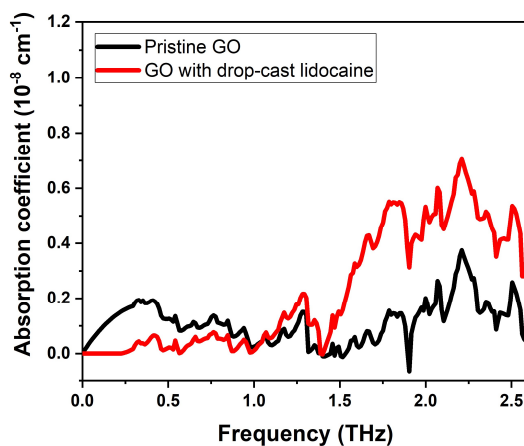


图 A1. 从在原始 GO 和滴涂利多卡因（浓度 150 ppm）上测得的 ATR 光谱中获得的吸收系数随频率的变化。基于在 1.5–2.5 THz 范围内的吸收系数较原始 GO 更大，可以确定利多卡因在 GO 上的指纹区域位于该频率范围内。

Figure A1. Variation of absorption coefficients with frequency obtained from ATR spectra measured on pristine GO and GO with drop-cast lidocaine (concentration 150 ppm). The fingerprint region of lidocaine on GO was found to be within the frequency range of 1.5–2.5 THz based on the larger absorption coefficients than pristine GO in this range.

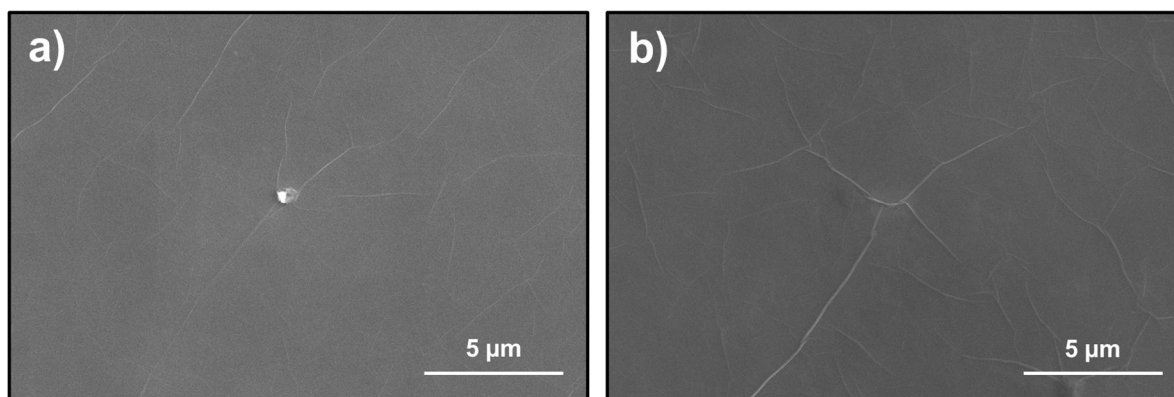


图 A2. (a) S-GO 旋涂薄膜和 (b) 商用 GO 旋涂薄膜在硅晶片基底上的扫描电子显微镜图像。GO 薄膜的皱纹是在旋涂后在热板上无法控制的干燥过程导致的结果。尽管如此，这些皱纹清楚地展示了 SEM 图像中两种 GO 薄膜的宏观连续性。

Figure A2. SEM images of (a) S-GO spin-coated thin film and (b) commercial GO spin-coated thin film on Si wafer substrates. The wrinkling of the GO films is a result of the uncontrolled drying process of the films on a hot plate after spin-coating. Nevertheless, the wrinkling clearly reveals the macroscopic continuity of both GO films in the SEM images.

Original Research Article**High-sensitivity pesticide detection on mango skins by terahertz spectroscopy with graphene oxide sensors**Xizu Wang^{*,†}, Reuben J. Yeo[†], Nan Zhang, Xiang Xing Zhen, Qiang Zhu, Karen Lin Ke^{*,†}*Institute of Materials Research and Engineering (IMRE), Agency for Science, Technology and Research (A*STAR), Singapore 138634, Singapore**** Corresponding author:** Xizu Wang, wangxz@imre.a-star.edu.sg; Karen Lin Ke, karen-kl@imre.a-star.edu.sg**†** These authors contributed equally to this manuscript.

Abstract: Regular monitoring of pesticides in agricultural farmland is essential to prevent the misuse of toxic pesticide chemicals. As crop samples are typically disintegrated to extract the pesticide residue for chromatographic analysis, non-destructive techniques for pesticide monitoring are ideal for preventing the unwanted destruction of crops. This, however, requires analytical techniques that can detect trace pesticide amounts. Here, we show that terahertz (THz) spectroscopy in attenuated total reflection mode, combined with low-cost graphene oxide (GO) plasmonic sensor, can be used for sensitive, fast, and non-destructive pesticide detection on mango skin. After the application of pesticide solution onto the mango skin, the dried pesticide residue was transferred to the GO sensor by pressing it in contact with the mango skin surface. Due to the adsorption of the pesticide molecules onto the oxygen-rich GO surface, a signal in the THz range was obtained corresponding to the pesticide's chemical fingerprint. With this technique, pesticide surface concentrations of approximately $1 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ on mango skins can be detected.

Keywords: THz spectroscopy; pesticide monitoring; plasmonic sensors; agricultural crops; attenuated total reflectance
