



(12) **BẢN MÔ TẢ GIẢI PHÁP HỮU ÍCH THUỘC BẢNG ĐỘC QUYỀN
GIẢI PHÁP HỮU ÍCH**

(19) **Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ**

(11)



2-0003562

(51) **G01N 21/65**
2019.01

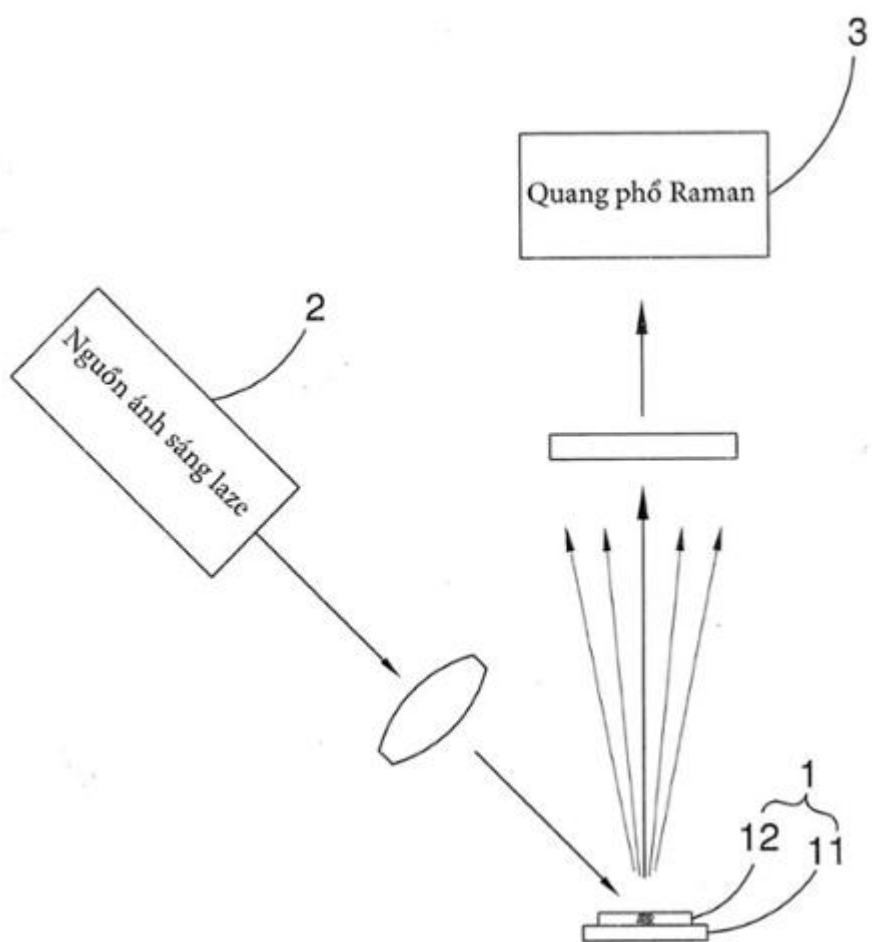
(13) **Y**

-
- (21) 2-2020-00064 (22) 20/07/2017
(86) PCT/CN2017/093637 20/07/2017 (87) WO 2019/014887 24/01/2019
(45) 25/04/2024 433 (43) 25/05/2020 386
(73) PHANSCO CO., LTD. (TW)
3F, No.49, Lane 2, Guangfu Rd., Sec.2, Hsinchu City, Taiwan 30071
(72) TSEN, Chao-Ming (TW); YU, Ching-Wei (TW); LIN, Shao-Kai (TW); HSU, Tzu-Hung (TW); CHAO, Wei-Chung (TW); WEN, Chang-Jung (TW); WANG, Yung-Hsiang (TW); LI, Cheng-Chien (TW).
(74) Công ty TNHH Ban Ca (BANCA)
-

(54) **PHƯƠNG PHÁP PHÁT HIỆN TÁN XẠ RAMAN TĂNG CƯỜNG BỀ MẶT ĐỂ PHÁT HIỆN NHANH DƯ LƯỢNG THUỐC DIỆT SINH VẬT GÂY HẠI VÀ PHƯƠNG PHÁP CÔ ĐẶC CHẤT HÓA HỌC**

(57) Sáng chế đề xuất phương pháp phát hiện tán xạ Raman tăng cường bề mặt (SERS) để phát hiện chất phân tích nhắm đích trong mẫu. Phương pháp phát hiện SERS bao gồm các bước sau: (a) điều chế phần chiết của mẫu; (b) đưa phần chiết của mẫu lên đế SERS, làm cho chất phân tích nhắm đích được hấp thụ trong đế SERS; (c) đưa dung môi hữu cơ dễ bay hơi lên đế SERS để có chất phân tích nhắm đích của phần chiết của mẫu hòa tan và đi ra khỏi đế SERS; (d) chiếu xạ đế SERS bằng ánh sáng để làm bay hơi dung môi hữu cơ dễ bay hơi, để lại chất phân tích nhắm đích ngưng tụ hơn trên đế SERS; (e) phát xạ chất phân tích nhắm đích ngưng tụ bằng ánh sáng laze để có chất phân tích nhắm đích ngấm sâu vào đế SERS; và (f) tiến hành đo Raman bằng chùm sáng tập trung vào đế SERS để phân tích chất phân tích nhắm đích.

Ngoài ra, sáng chế còn đề cập đến phương pháp cô đặc chất hóa học.



Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến phương pháp phát hiện lượng dư chất bảo vệ thực vật, và đặc biệt hơn là phương pháp phát hiện chất bảo vệ thực vật sử dụng quang phổ Raman tăng cường bề mặt với kỹ thuật cô đặc chất đặc biệt và phương pháp cô đặc chất hóa học.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Với việc sử dụng quá nhiều sản phẩm chất bảo vệ thực vật trong ngành nông nghiệp ở Đài Loan, có nhiều vấn đề tiềm ẩn của lượng dư chất bảo vệ thực vật. Trong vài năm qua, lượng dư chất bảo vệ thực vật quá mức được phát hiện trong gạo, chè, và nhiều loại rau và trái cây, do đó, nó trở thành đề tài quan trọng để thiết lập cơ chế phát hiện và giám sát tại chỗ đối với lượng dư chất bảo vệ thực vật trên cây trồng.

Thiết bị gần đây được sử dụng để phát hiện thành phần và nồng độ của chất bảo vệ thực vật là LC/MS-MS hoặc GC/MS-MS. Tuy nhiên, phương pháp khối phổ có độ nhạy cao, nhưng nó chỉ có thể thực hiện trong phòng thí nghiệm và sẽ mất khoảng thời gian đáng kể để đo. Cụ thể, phương pháp khối phổ yêu cầu sử dụng cái gọi là phương pháp QuEChERS ("Nhanh chóng, dễ dàng, rẻ, hiệu quả, chắc chắn, và an toàn") trước khi đo để tiến hành quá trình chiết và làm sạch mẫu. Thông thường, mất khoảng hai giờ để trích xuất mẫu bằng QuEChERS.

Không giống như phương pháp khối phổ trong phòng thí nghiệm, Bảng sáng chế Đài Loan số M506286 bộc lộ thiết bị phát hiện sản phẩm chất bảo vệ thực vật. Thiết bị phát hiện sử dụng chất nền SERS (Surface-Enhanced Raman Scattering) và khối phổ Raman có thể đã được mục đích phát hiện thành phần hoạt tính của thuốc

diệt sinh vật gây hại một cách nhanh chóng. Nói chung, yếu tố thành công quan trọng của quang phổ Raman là cường độ tín hiệu Raman. Để thu được tín hiệu Raman mạnh hơn, sáng chế gợi ý rằng mẫu phải được chiếu xạ bằng ánh sáng laze trong thời gian thích hợp, thường là từ 2 đến 3 giây trước khi phân tích bằng quang phổ Raman, để tăng cường gắn kết giữa phân tử thuốc diệt sinh vật gây hại và bề mặt kim loại của đế SERS, qua đó cải thiện cường độ tín hiệu Raman.

Công bố sáng chế của Trung Quốc số CN104749159 và CN104931483 bộc lộ phương pháp phát hiện SERS tương tự để phát hiện dư lượng thuốc diệt sinh vật gây hại. Để tăng cường cường độ tín hiệu, trong các bằng sáng chế này, tác giả đã trộn mẫu với vật liệu tăng cường nano kim loại, chẳng hạn như hạt nano bạc hoặc vàng, và sau đó chiếu xạ chúng bằng laze để thu được tín hiệu Raman có cường độ thích hợp.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Khác với tình trạng kỹ thuật, sáng chế đề xuất phương pháp tăng cường tín hiệu Raman trong khi phát hiện thuốc diệt sinh vật gây hại hoặc đo chất hóa học, phương pháp kết hợp quang phổ Raman tăng cường bề mặt truyền thống và kỹ thuật cô đặc truyền đã biết để phát hiện nhanh các thành phần hoạt tính của thuốc diệt sinh vật gây hại và dư lượng thuốc diệt sinh vật gây hại trong nông sản. Công nghệ cô đặc đặc biệt này có thể tăng cường cường độ tín hiệu Raman một cách hiệu quả, và qua đó cải thiện đáng kể việc độ nhạy phát hiện và độ tin cậy.

Theo một góc độ, nói chung, phương pháp phát hiện SERS theo sáng chế bao gồm các bước (a) chuẩn bị phần chiết của mẫu; (b) đưa phần chiết của mẫu trên đế SERS, trong đó chất phân tích nhắm đích, nếu xuất hiện trong mẫu chiết, chất phân tích nhắm đích này được hấp thụ trong đế SERS; (c) đưa dung môi hữu cơ dễ bay hơi lên đế SERS, qua đó chất phân tích nhắm đích của phần chiết của mẫu hòa tan trong dung môi hữu cơ dễ bay hơi và đi ra khỏi đế SERS; (d) chiếu xạ đế SERS bằng ánh sáng để làm bay hơi dung môi hữu cơ dễ bay hơi, còn lại chất phân tích

nhắm đích ngưng tụ hơn trong vùng cô đặc của đế kim loại; (e) chiếu xạ vùng đế SERS cô đặc bằng ánh sáng laze để chất phân tích nhắm đích ngưng tụ thâm sâu vào vùng cô đặc của đế SERS, tạo thành một điểm mẫu rắn để đo; và (f) thực hiện phép đo Raman bằng chùm laze tập trung điểm mẫu rắn của đế SERS để phân tích chất phân tích nhắm đích.

Các phương án được ưu tiên của sáng chế có thể có một trong số hoặc kết hợp các đặc tính bổ sung sau:

Tốt hơn là, ở bước (a), để thu được mẫu chiết, mẫu được chiết sử dụng chất phản ứng được chọn từ axeton, metanol, axetonitril hoặc dung dịch axetonitril/axit axetic.

Tốt hơn là, ở bước (a), mẫu được chiết bằng dung môi hữu cơ và sau đó là đưa qua cột làm sạch và màng vi lỗ theo trình tự để thu được mẫu chiết.

Tốt hơn là, ở bước (c), dung môi hữu cơ dễ bay hơi là dung môi pha loãng bao gồm chất pha loãng và vật liệu được chọn từ axeton, metanol hoặc etanol.

Tốt hơn là, chất pha loãng được chọn từ nước khử ion, metanol hoặc axetonitril.

Tốt hơn là, ở bước (d), ánh sáng để chiếu xạ đế SERS là ánh sáng hồng ngoại có bước sóng khoảng từ 760nm đến 2000nm; và ở bước (e), ánh sáng laze để chiếu xạ vùng đế SERS cô đặc có bước sóng khoảng từ 760nm đến 1500nm, và được tạo ra từ nguồn ánh sáng laze có công suất đầu ra không quá 500mW.

Tốt hơn là, ở bước (e), ánh sáng laze để chiếu xạ vùng đế SERS cô đặc có bước sóng đơn.

Theo một góc độ khác, sáng chế đề cập đến phương pháp cô đặc chất hóa học, mà bao gồm các bước: (a) đưa dung dịch mẫu lên đế kim loại, qua đó phân tử chất tan của dung dịch mẫu được hấp thụ trong đế kim loại; (b) đưa dung môi hữu cơ dễ bay hơi lên đế kim loại, qua đó phân tử chất tan hấp thụ trong đế kim loại hòa tan trong dung môi dễ bay hơi, và đi ra khỏi chất nền kim loại; và (c) làm bay hơi dung

môi hữu cơ dễ bay hơi để cô đặc phân tử chất tan của dung dịch mẫu trong vùng cô đặc của đế kim loại.

Tốt hơn là, ở bước (c), dung môi hữu cơ dễ bay hơi trên đế kim loại được chiếu xạ bằng ánh sáng hồng ngoại để làm bay hơi nhanh.

Tốt hơn là, sau bước (c), vùng cô đặc của đế kim loại tiếp tục được chiếu xạ bằng ánh sáng laze hồng ngoại để phân tử chất tan thâm sâu vào đế kim loại.

Cần lưu ý rằng, phương pháp cô đặc chất hóa học này có thể không chỉ được sử dụng trong phương pháp phát hiện SERS đã nêu ở trên, mà còn dùng cho lĩnh vực kỹ thuật bày kỳ theo cách thích hợp khác.

Mục tiêu, dấu hiệu và các lợi ích của sáng chế như đã nêu sẽ dễ hiểu hơn khi xem xét phần mô tả chi tiết sáng chế kết hợp với các hình vẽ đi kèm.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

FIG. 1 là sơ đồ hệ thống phát hiện SERS theo phương án ưu tiên của sáng chế;

FIG. 2 là sơ đồ phương pháp phát hiện SERS theo phương án ưu tiên của sáng chế;

FIGS. 3-10 minh họa quy trình nồng độ để sử dụng để SERS;

FIG. 11 là phổ Raman của Fenthion sử dụng phương pháp phát hiện SERS theo sáng chế;

FIG. 12 là phổ của Carbaryl sử dụng phương pháp phát hiện SERS theo sáng chế

FIG. 13 là phổ của Triazophos sử dụng phương pháp phát hiện SERS truyền thống;

FIG. 14 là phổ của Triazophos sử dụng phương pháp phát hiện SERS theo sáng chế; và

FIG. 15 là phổ của Triazophos và Fenthion sử dụng phương pháp phát hiện SERS theo sáng chế.

Mô tả chi tiết sáng chế

Tham chiếu đến FIG. 1 và 2, các phương án ưu tiên được trình bày hệ thống tán xạ Raman tăng cường bề mặt (SERS) và phương pháp phát hiện chất phân tích nhắm đích trong mẫu, chẳng hạn như dư lượng thuốc diệt sinh vật gây hại trong nông sản. Phương pháp phát hiện SERS liên quan đến việc sử dụng đế SERS 1, nguồn ánh sáng laze 2 và máy đo khối phổ Raman 3 để phát hiện tại chỗ (in-situ), nhanh dư lượng thuốc diệt sinh vật gây hại. Đế SERS 1 bao gồm đế silicon 11 có diện tích $2,2\text{mm} \times 2,2\text{mm}$ và cấu trúc nano/micro kim loại 12 được gắn trên đế silicon 11. Vật liệu kim loại, chẳng hạn như Au, Ag hoặc Cu, có thể được sử dụng để hình thành cấu trúc nano/micro kim loại 12 trên đế silicon 11. Ví dụ, cấu trúc micro/nano kim loại 12 có thể được hình thành bởi ống nano bạc có độ dày khoảng 320 nm.

Tham chiếu đến FIG. 2, phương pháp phát hiện SERS thường bao gồm ba giai đoạn, bao gồm xử lý trước, cô đặc và đo. Trong giai đoạn xử lý trước, mẫu để phát hiện có thể được điều chế bằng cách sử dụng phương pháp tách chiết/làm sạch đơn giản (bước 201) hoặc phương pháp QuEChERS truyền thống, phức tạp hơn. Trong giai đoạn cô đặc, có sấy khô (bước 202), hòa tan (bước 203), làm bay hơi (bước 204) và kết hợp (bước 205) Trong giai đoạn đo cuối cùng, mẫu được chiếu xạ bằng ánh sáng laze và ánh sáng tán xạ được phân tích bằng quang phổ Raman (bước 206)

Như thể hiện trong hình vẽ, phương pháp phát hiện SERS này bao gồm các bước sau: Đầu tiên, ở bước 201, mẫu (chẳng hạn như nông sản) cần phát hiện được chiết bằng dung môi hữu cơ, sau đó là bước làm sạch để tạo ra phần chiết của mẫu sạch cho phân tích. Trong thực tế, mẫu ban đầu có thể được đồng nhất trong máy xay và đưa vào ống ly tâm chứa dung môi hữu cơ và khuấy một lúc. Dung môi hữu cơ được sử dụng để chiết có thể là axeton, metanol, axetonitril, hoặc dung dịch axetonitril/axit axetic, phụ thuộc loại mẫu được phân tích. Sau đó, phần chiết

khoảng 20mL đến 0,2mL từ mẫu được đưa qua cột làm sạch cũng như là màng lọc vi lỗ có kích thước lỗ khoảng 1 μ m để tạo ra phần chiết của mẫu cho phân tích.

Sau đó, như thể hiện trong FIG. 3, phần chiết của mẫu sạch 4 khoảng 10 μ L đến 0,2 μ L được nhỏ giọt trên đế SERS 1 và để đó một lúc cho đến khi phần chiết của mẫu 4 khô (bước 202) Khi phần chiết của mẫu 4 khô, chất phân tích nhắm đích của phần chiết của mẫu 4 (ở dạng phân tử chất tan 41), nếu có trong phần chiết của mẫu 4, sẽ được phân tán và hấp thụ trong đế SERS 1, tạo ra sự gắn kết với cấu trúc micro/nano kim loại 12 của đế SERS 1, như thể hiện ở FIG. 4.

Như thể hiện trong FIG. 5, giọt dung môi hữu cơ dễ bay hơi 5 được đưa vào đế SERS 1 sao cho phân tử chất tan 41 của phần chiết 4 hấp thụ trong đế SERS 1 có thể đi ra khỏi đế SERS 1 và hòa tan trong dung môi hữu cơ 5 (bước 203), như thể hiện trong FIG. 6. Dung môi hữu cơ dễ bay hơi được sử dụng ở đây có thể là axeton, metanol hoặc etanol pha loãng pha loãng sử dụng chất pha loãng được chọn từ nước khử ion, metanol hoặc axetonitril.

Tham chiếu tới FIG. 7 và 8, dung môi hữu cơ dễ bay hơi dùng trên đế SERS 1 được chiếu xạ bằng ánh sáng hồng ngoại L1 có năng lượng tương đối thấp để làm bay hơi nhanh dung môi hữu cơ. Ánh sáng hồng ngoại L1 có thể có bước sóng nằm trong khoảng từ 760nm đến 2000nm và được tạo bởi nguồn sáng có công suất đầu ra không quá 1mW. Sau khi làm bay hơi, phân tử chất tan 41 được để lại trong vùng cô đặc của đế SERS 1, như thể hiện trong FIG. 9. Nên hiểu rằng, giọt dung môi hữu cơ của phân tử chất tan ở bước 203 có tính chất dễ bay hơi, và mà trong dung môi dễ bay hơi này trong đó việc bay gây ra dòng chảy Marangoni nhiệt, sự lắng của phân tử chất tan 41 chủ yếu là ở trung tâm chứ không phải ở cạnh của giọt dung môi hữu cơ.

Tham chiếu đến FIG. 9 và 10, vùng cô đặc của đế SERS 1 được chiếu xạ thêm bằng ánh sáng laze L2 để phân tử chất tan 41 ngấm sâu vào vùng đế SERS cô đặc 1, tạo thành một điểm mẫu rắn (không đánh số) để đo. Ở điểm mẫu rắn, sự gắn

kết mạnh hơn được tạo ra giữa phân tử chất tan 41 và cấu trúc micro/nano kim loại 12 (bước 205). Hơn nữa, ánh sáng laze L2 để chiếu xạ vùng cô đặc của đế SERS 1 có thể có bước sóng đơn là khoảng từ 760nm đến 1500nm, và được tạo ra từ nguồn ánh sáng laze có công suất đầu ra không quá 500mW, để tăng cường sự gắn kết giữa phân tử chất tan 41 và cấu trúc nano/micro kim loại 12.

Tham chiếu đến FIG. 1, sau giai đoạn cô đặc, chùm laze được tạo ra từ nguồn ánh sáng laze 2 có thể được dùng và tập trung vào điểm mẫu rắn của đế SERS 1 để ánh sáng tán xạ Raman từ phân tử chất tan 41 có thể thu thập được bằng máy quang phổ Raman 3. Đó là, phổ Raman của chất phân tích nhắm đích từ ánh sáng tán xạ Raman có thể thu được và sử dụng để xác định chế phẩm và nồng độ của chất phân tích nhắm đích trong mẫu. Điều này gợi ý rằng, chùm laze có thể có bước sóng 1064nm, 785nm, 633nm, 532nm hoặc 514nm; và dịch chuyển Raman được đo trong phạm vi bước sóng từ 200cm^{-1} đến 4000cm^{-1} .

Cần lưu ý rằng, khi giọt phân chiết của mẫu 4 được nhỏ giọt trên đế SERS 1, chất phân tích nhắm đích (phân tử thuốc diệt sinh vật gây hại) cùng với hóa chất không nhắm đích sẽ được hấp thụ cạnh tranh trong đế SERS 1. Do đó, sau khi làm khô (bước 202), không chỉ chất phân tích nhắm đích mà còn các hóa chất khác cũng có thể phân tán đồng đều và hấp thụ trong đế SERS 1. Sau đó, dung môi hữu cơ dễ bay hơi được dùng để hòa tan chất phân tích nhắm đích để chất phân tích nhắm đích có thể đi ra khỏi đế SERS 1 (bước 203). Chất phân tích nhắm đích sau đó được chiếu xạ bằng ánh sáng để làm bay hơi và cô đặc (bước 204-205). Với phương pháp cô đặc chất hóa học này, chất phân tích nhắm đích (chẳng hạn như phân tử peptit) có thể được cô đặc hiệu quả và do đó tăng cường do đó để tăng cường cường độ tín hiệu Raman. Cần lưu ý rằng, dung môi hữu cơ dễ bay hơi được sử dụng không chỉ để hòa tan chất phân tích nhắm đích mà còn bảo vệ phân tử chất tan khỏi phân hủy, việc này ngăn ngừa có thể ngăn các tín hiệu yếu hoặc lỗi được tạo ra trong đầu ra của thiết bị.

Với phương pháp phát hiện SERS như đề cập ở trên, bất cứ nông sản cần kiểm tra nào đều có thể được tiến hành bằng cách tách chiết/làm sạch và cô đặc mẫu, và sau đó đo và phân tích in-situ sử dụng máy quang phổ ít hơn 10 phút. Bước này cải thiện hiệu quả và do đó sản phẩm kém chất lượng để cần phát hiện trong thời gian sớm nhất có thể để ngăn cấm các sản phẩm này thâm nhập thị trường.

Ví dụ thực hiện của sáng chế

Các ví dụ về phương pháp phát hiện SERS sẽ được trình bày chi tiết dưới đây:

Ví dụ 1: Phân tích thuốc diệt sinh vật gây hại Fenthion

FIG. 11 là phổ của Thuốc diệt sinh vật gây hại Fenthion. Mẫu cần phát hiện là thuốc diệt sinh vật gây hại sản phẩm Fenthion (organothiophosphat) có nồng độ 50%. Khi điều chế mẫu, đầu tiên mẫu được trộn với axeton để tạo ra dung dịch mẫu pha loãng có nồng độ 100ppm, và dung dịch mẫu sau đó được khuấy trong 30 giây. Sau bước này, 0,5ml dung dịch mẫu được lấy và đưa qua cột làm sạch đã nạp C18 và PSA, và qua màng lọc vi lỗ Nylon có kích thước lỗ lọc 0,2 μ m để làm sạch. Sau đó, micropipet được sử dụng để chuyển 2 μ L dung dịch mẫu đã làm sạch sang đế SERS và để một lúc cho đến khi phân tử thuốc diệt sinh vật gây hại hấp thụ hoàn toàn bằng ống nano bạc. Đế SERS bao gồm đế silicon, và ống nano bạc gắn trên đế silicon. Đế silicon có kích thước 2,2 mm và 2,2mm, và ống nano bạc có độ dày khoảng 320nm. Sau đó, 2 μ L dung môi hữu cơ dễ bay hơi axeton/nước DI (1:1, v/v) được sử dụng để hòa tan phân tử thuốc diệt sinh vật gây hại. Sau đó, phân tử thuốc diệt sinh vật gây hại hòa tan trong dung môi hữu cơ dễ bay hơi được chiếu xạ bằng ánh sáng laser hồng ngoại bước sóng 808nm có công suất khoảng từ 200mW đến 300mW để tăng cường để tăng tốc độ bay hơi của dung môi hữu cơ dễ bay hơi, để lại phân tử thuốc diệt sinh vật gây hại ngưng tụ trên đế SERS. Phân tử thuốc diệt sinh vật gây hại ngưng tụ tiếp tục được chiếu xạ ánh sáng laser hồng ngoại bước sóng 785nm có công suất 100mW để tăng cường gắn kết giữa phân tử thuốc diệt

sinh vật gây hại và ống nano bạc để đo thiết bị. Trong suốt quá trình đo Raman, nguồn ánh sáng laze 80mW, 785nm được sử dụng, tỷ lệ giãn nở của chùm sáng là 4X, thời gian tích hợp được cài đặt là 500ms và số trung bình được cài đặt là 32. Như trình bày ở FIG. 11, phổ Raman của thuốc diệt sinh vật gây hại cho thấy ít nhất ba đỉnh đặc trưng ở khoảng 1044cm^{-1} , 1244cm^{-1} và 1569cm^{-1} , mà tương ứng với dữ liệu của mẫu Fenthion chuẩn. Lưu ý rằng, đỉnh ở 520cm^{-1} đại diện cho tín hiệu Raman tạo ra bởi chất nền silicon, chứ không phải là các phân tử thuốc trừ sâu. Cả quá trình diễn ra không quá 10 phút để phát hiện hoạt chất trong sản phẩm chất bảo vệ thực vật.

Ví dụ 2: Phân tích peptit Carbaryl

FIG. 12 là phổ của thuốc diệt sinh vật gây hại Carbaryl. Mẫu để phát hiện là sản phẩm thuốc diệt sinh vật gây hại Carbaryl (carbamat) có nồng độ 85%. Khi điều chế mẫu, đầu tiên, mẫu được trộn với axeton để tạo thành dung dịch mẫu pha loãng có nồng độ là 100ppm, và dung dịch mẫu sau đó được khuấy trong 30 giây. Sau bước này, 0,5ml dung dịch mẫu được lấy và đưa qua cột làm sạch đã nạp C18 và PSA, và qua màng lọc vi lỗ Nylon có kích thước lỗ khoảng $0,2\mu\text{m}$ để làm sạch. Sau đó, micropipet được sử dụng để chuyển $2\mu\text{L}$ dung dịch mẫu đã làm sạch lên đế SERS và để một lúc cho đến khi phân tử thuốc diệt sinh vật gây hại hấp thụ hoàn toàn trên ống nano bạc. Đế SERS bao gồm đế silicon có kích thước 2,2mm và 2,2mm, và ống nano bạc có độ dày khoảng 320nm được gắn lên đế silicon. Sau đó, $2\mu\text{L}$ dung môi hữu cơ dễ bay hơi của metanol/nước DI (1:1, v/v) được sử dụng để hòa tan phân tử thuốc diệt sinh vật gây hại. Sau đó, phân tử thuốc diệt sinh vật gây hại đã hòa tan dung môi hữu cơ dễ bay hơi được chiếu xạ bằng ánh sáng laze hồng ngoại 808nm ở công suất khoảng 200mW đến 300mW để tăng tốc độ bay hơi của dung môi hữu cơ dễ bay hơi, để lại phân tử thuốc diệt sinh vật gây hại ngưng tụ trên đế SERS. Phân tử thuốc diệt sinh vật gây hại ngưng tụ tiếp tục được chiếu xạ bằng ánh sáng laze hồng ngoại 785nm ở công suất 100mW để tăng cường sự gắn kết giữa

phân tử thuốc diệt sinh vật gây hại và ống nano bạc để đo thiết bị. Trong suốt quá trình đo Raman, nguồn ánh sáng laze 100mW, 785nm được sử dụng, cùng với ống kính 4X, thời gian tích hợp là 500ms và số trung bình là 32. Như trình bày ở FIG. 12, phổ Raman của thuốc diệt sinh vật gây hại Carbaryl cho thấy ít nhất hai đỉnh đặc trưng ở 1385cm^{-1} và 1420cm^{-1} , nằm trong dữ liệu của mẫu Carbaryl chuẩn. Cần hiểu rằng, đỉnh ở 520cm^{-1} đại diện cho tín hiệu Raman gây ra bởi đế silicon, chứ không phải phân tử thuốc diệt sinh vật gây hại.

Ví dụ 3: So sánh kết quả đo được của thuốc diệt sinh vật gây hại được điều chế có và không có bước cô đặc

FIG. 13 và 14 là phổ Raman của thuốc diệt sinh vật gây hại Triazophos. Mẫu được phát hiện là sản phẩm thuốc diệt sinh vật gây hại. Khi điều chế mẫu, đầu tiên, mẫu được trộn với axeton để tạo thành dung dịch mẫu pha loãng có nồng độ 10ppm, và dung dịch mẫu sau đó được khuấy trong 30 giây. Sau bước này, 0,5ml của dung dịch mẫu được lấy và đưa qua cột làm sạch đã nạp C18 và PSA, và qua màng lọc vi lỗ Nylon có kích thước lỗ khoảng $0,2\mu\text{m}$ để làm sạch. Sau đó, micropipet được sử dụng để chuyển $2\mu\text{L}$ dung dịch mẫu đã làm sạch lên đế SERS và để một lúc cho đến khi phân tử thuốc diệt sinh vật gây hại hấp thụ hoàn toàn trên ống nano bạc. Ngay sau khi làm khô, mẫu được đo trực tiếp bởi máy quang phổ Raman để thu được phổ như trình bày ở FIG. 13. Theo một cách khác, sau khi làm khô, mẫu trên đế SERS có thể tiếp tục được hòa tan và ngưng tụ như theo cách đã biết trong lĩnh vực này; và sau đó đo lần cuối bằng máy quang phổ Raman để thu được phổ như trình bày ở FIG. 14. Phép đo trước đây như trình bày ở FIG. 13 được đề xuất ở đây để tham chiếu tới phép đo trình bày trong FIG. 14.

Cụ thể hơn, sau khi làm khô, $2\mu\text{L}$ dung môi hữu cơ dễ bay hơi metanol/nước DI (1:1, v/v) có thể tiếp tục được dùng để hòa tan phân tử thuốc diệt sinh vật gây hại. Phân tử thuốc diệt sinh vật gây hại được chiếu xạ bằng ánh sáng laze hồng ngoại 808nm có công suất khoảng 200mW đến 300mW để tăng tốc độ bay hơi của dung

môi hữu cơ dễ bay hơi, để lại phân tử thuốc diệt sinh vật gây hại ngưng tụ trên bề mặt SERS. Và phân tử thuốc diệt sinh vật gây hại ngưng tụ tiếp tục được chiếu xạ bằng ánh sáng laser hồng ngoại 785nm có công suất 100mW để tăng cường sự gắn kết giữa phân tử thuốc diệt sinh vật gây hại và ống nano bạc cho việc đo lường bằng thiết bị. Trong suốt quá trình đo Raman, nguồn ánh sáng laser 80mW, 785nm được sử dụng, cùng với ống kính 4X, thời gian tích hợp là 500ms và số trung bình là 32. Như trình bày ở FIG. 14, phổ Raman của thuốc diệt sinh vật gây hại Triazophos với bước xử lý trước là hòa tan và cô đặc cho thấy ít nhất năm đỉnh đặc trưng ở 983cm^{-1} , 1004cm^{-1} , 1410cm^{-1} , 1548cm^{-1} và 1599cm^{-1} , tương ứng với dữ liệu của mẫu Triazophos chuẩn. Quan trọng nhất là, cường độ tín hiệu ở FIG. 14 cho thấy xấp xỉ 5 lần so với cường độ tín hiệu ở FIG. 13, điều này cho thấy phương pháp phát hiện SERS theo sáng chế thực sự tăng cường đáng kể cường độ tín hiệu Raman và tăng cường chất lượng đo.

Ví dụ 4: Phân tích dư lượng đa thuốc diệt sinh vật gây hại trong cây trồng

FIG. 15 là phổ của dư lượng Triazophos và Fenthion trong mẫu gạo. Đã biết rằng, sau khi đập và tuốt, gạo trắng hoặc nâu sạch thường chứa ít hơn 5ppm dư lượng thuốc trừ sâu. Do đó, trong mẫu này, mẫu gạo để phát hiện chọn từ hạt gạo sạch được bổ sung 5ppm Triazophos và 5ppm Fenthion. Khi điều chế mẫu, 10g mẫu thu được được trộn với acetone để tạo ra dung dịch mẫu pha loãng, và dung dịch mẫu sau đó được để tạo thành dung dịch mẫu pha loãng, và dung dịch mẫu sau đó được khuấy 30 giây. Sau bước này, 1ml dung dịch mẫu được lấy và được qua cột làm sạch đã được nạp C18, PSA, MgSO_4 và GCB để làm sạch. Sau đó, micropipet được sử dụng để chuyển $2\mu\text{L}$ dung dịch mẫu đã làm sạch lên để SERS bằng ống nano bạc 320nm và để một lúc cho đến khi phân tử thuốc diệt sinh vật gây hại được hấp thụ hoàn toàn trên ống nano bạc. Sau đó, $2\mu\text{L}$ dung môi hữu cơ dễ bay hơi metanol/nước DI (1:1; v/v) được sử dụng để hòa tan phân tử thuốc diệt sinh vật gây hại. Sau đó, phân tử thuốc diệt sinh vật gây hại được chiếu xạ bằng ánh sáng laser

hồng ngoại 808nm có công suất 200mW đến 300mW để tăng tốc độ bay hơi của dung môi hữu cơ dễ bay hơi, để lại phân tử thuốc diệt sinh vật gây hại trên đế SERS. Phân tử thuốc diệt sinh vật gây hại ngưng tụ tiếp tục được chiếu xạ bằng ánh sáng laze hồng ngoại 785nm có công suất 100mW để tăng cường gắn kết giữ phân tử thuốc diệt sinh vật gây hại và ống nano bạc để đo thiết bị. Trong suốt quá trình đo Raman, nguồn ánh sáng laze 100mW, 785nm được sử dụng, cùng với ống kính 4X, thời gian tích hợp là 500ms và số trung bình là 32. Như trình bày ở FIG. 15, phổ Raman của mẫu gạo cho thấy ít nhất hai đỉnh đặc trưng ở 983cm^{-1} và 1004cm^{-1} , tương ứng với dữ liệu của mẫu Triazophos chuẩn, và ít nhất ba đỉnh đặc trưng ở 1044cm^{-1} , 1224cm^{-1} và 1569cm^{-1} , tương ứng với dữ liệu mẫu Fenthion chuẩn. Bên cạnh đó, cần chú ý là cường độ đỉnh có thể còn liên quan đến nồng độ lượng dư thuốc diệt sinh vật gây hại khi đo định lượng lượng bán phần. Do đó, phương pháp phát hiện SERS theo sáng chế có thể được sử dụng để phát hiện dư lượng thuốc trừ sâu trong các sản phẩm thực phẩm và nông sản.

Rõ ràng là, sáng chế này thông qua các ví dụ và các thay đổi khác nhau có thể tạo ra bằng cách thêm vào, thay đổi hoặc loại bỏ các chi tiết mà không xa rời phạm vi hướng dẫn bởi sáng chế này.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Phương pháp phát hiện tán xạ Raman tăng cường bề mặt (SERS), trong đó phương pháp này bao gồm các bước:

- (a) thu phần chiết của mẫu bằng cách chiết và làm sạch mẫu;
- (b) đưa phần chiết của mẫu lên đế SERS để phân tử hóa chất của phần chiết của mẫu được hấp thụ trong đế SERS;
- (c) đưa dung môi hữu cơ dễ bay hơi lên đế SERS đã hấp thụ phân tử hóa chất của phần chiết của mẫu, qua đó phân tử hóa chất của phần chiết của mẫu hòa tan trong dung môi hữu cơ dễ bay hơi và đi khỏi đế SERS;
- (d) chiếu xạ đế SERS bằng ánh sáng để làm bay hơi dung môi hữu cơ, để lại phân tử hóa chất ngưng tụ trong vùng đế SERS cô đặc;
- (e) chiếu xạ vùng đế SERS cô đặc bằng ánh sáng laze để phân tử hóa chất ngưng tụ ngấm sâu vào vùng đế SERS cô đặc, tạo thành một điểm mẫu rắn để đo; và
- (f) thực hiện phép đo Raman bằng chùm ánh sáng laze tập trung vào một điểm mẫu rắn của đế SERS để phân tích phân tử hóa chất ngưng tụ.

2. Phương pháp phát hiện SERS theo điểm 1, trong đó trong bước (a), để thu được phần chiết của mẫu, mẫu được tách chiết bằng cách sử dụng chất phản ứng được chọn từ nhóm bao gồm axeton, metanol, axetonitril và dung dịch axetonitril/axit axetic.

3. Phương pháp phát hiện SERS theo điểm 1, trong đó trong bước (a), mẫu được chiết bằng dung môi hữu cơ và sau đó được đưa qua cột làm sạch và màng lọc vi lỗ theo trình tự để thu được mẫu chiết.

4. Phương pháp phát hiện SERS theo điểm 1, trong đó trong bước (c), dung môi hữu cơ dễ bay hơi là dung môi pha loãng bao gồm chất pha loãng và vật liệu được chọn từ nhóm bao gồm axeton, metanol và etanol.

5. Phương pháp phát hiện SERS theo điểm 4, trong đó chất pha loãng được chọn từ nhóm bao gồm nước khử ion, metanol và axetonitril.

6. Phương pháp phát hiện SERS theo điểm 5, trong đó trong bước (d), ánh sáng để chiếu xạ để SERS là ánh sáng hồng ngoại có bước sóng trong khoảng từ 760nm đến 2000nm; và ở bước (e), ánh sáng laze để chiếu xạ vùng cô đặc của để SERS có bước sóng trong khoảng từ 760nm đến 1500nm, và được tạo ra từ nguồn sáng laze có công suất đầu ra không quá 500mW.

7. Phương pháp phát hiện SERS theo điểm 6, trong đó trong bước (e), ánh sáng laze để chiếu xạ vùng cô đặc của để SERS có bước sóng đơn.

8. Phương pháp cô đặc chất hóa học, trong đó phương pháp này bao gồm các bước sau:

(a) đưa dung dịch mẫu lên để kim loại, bằng cách này phân tử hóa chất của dung dịch mẫu được hấp thụ trong để kim loại;

(b) đưa dung môi hữu cơ rất dễ bay hơi lên để kim loại, bằng cách này phân tử hóa chất trong để kim loại hòa tan trong dung môi hữu cơ dễ bay hơi và đi ra khỏi để kim loại; và

(c) làm bay hơi dung môi hữu cơ dễ bay hơi để cô đặc phân tử hóa chất trong vùng cô đặc của để kim loại.

9. Phương pháp cô đặc chất hóa học theo điểm 8, trong đó trong bước (c), dung môi hữu cơ dễ bay hơi trên để kim loại được chiếu xạ bằng ánh sáng hồng ngoại để làm bay hơi.

10. Phương pháp cô đặc chất hóa học theo điểm 9, trong đó sau bước (c), vùng cô đặc của để kim loại được tiếp tục chiếu xạ bằng ánh sáng laze hồng ngoại để phân tử hóa chất ngấm sâu vào để kim loại.

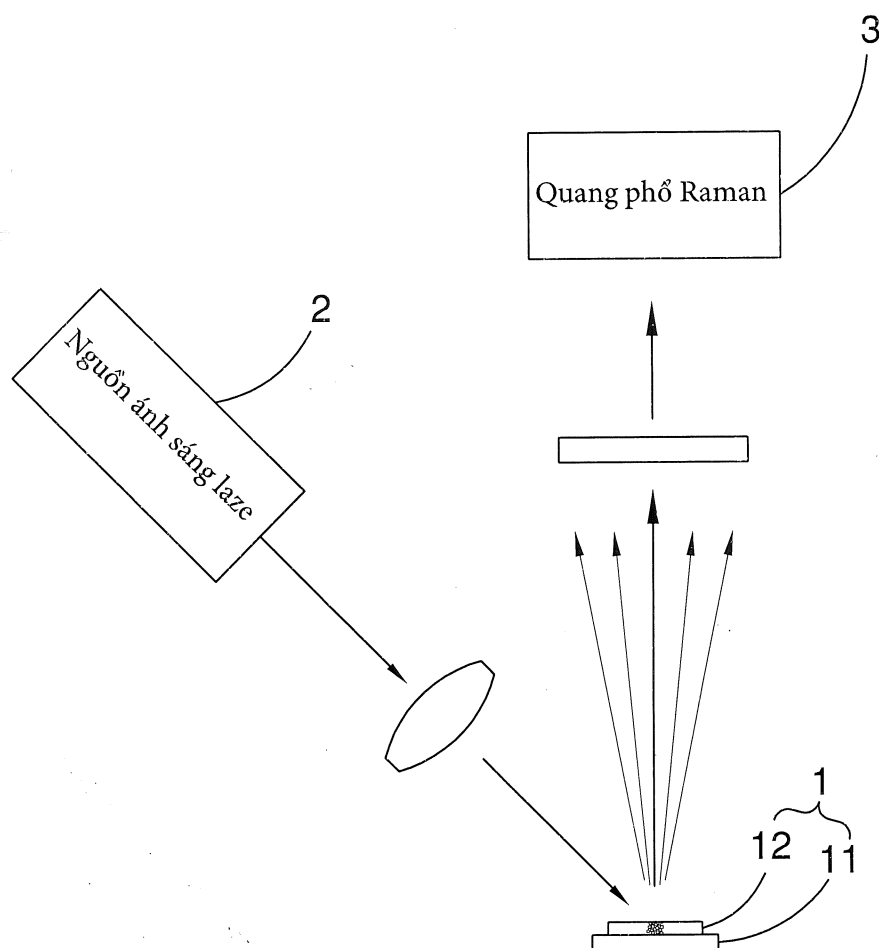


FIG. 1

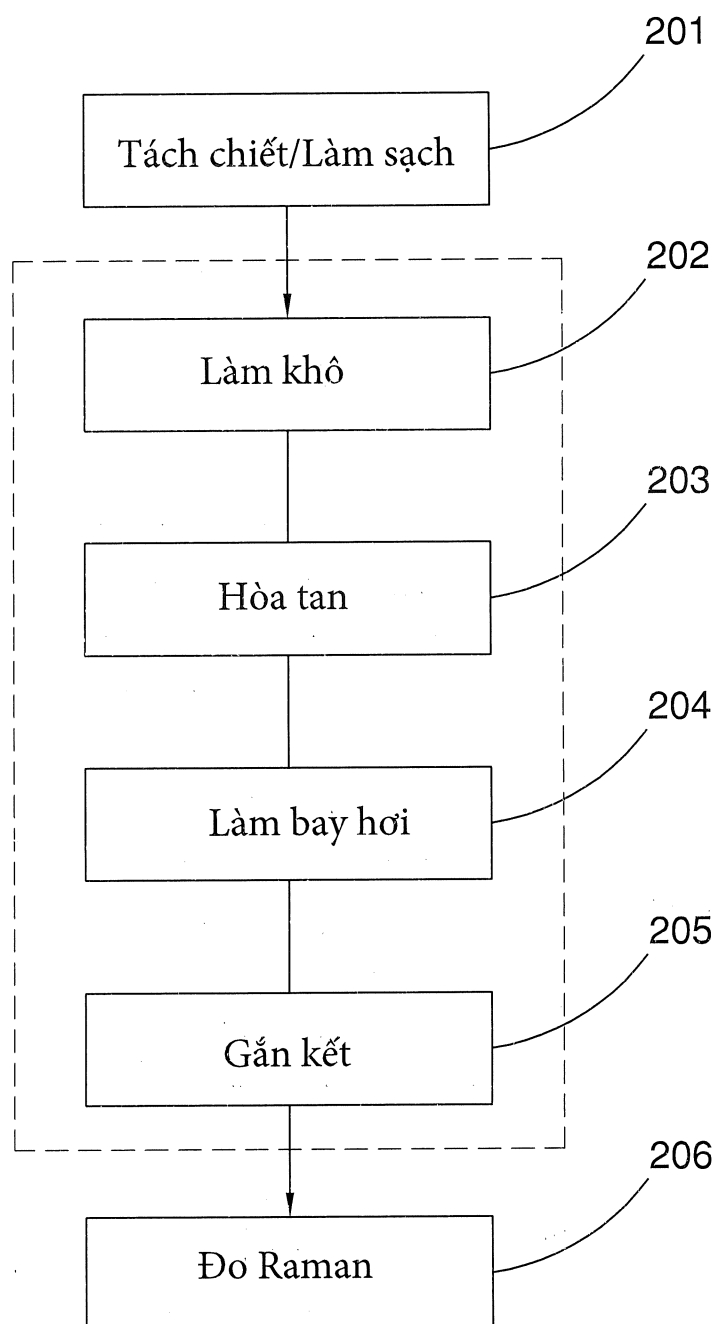


FIG. 2

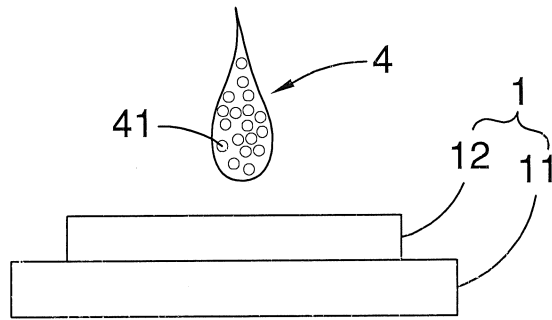


FIG. 3

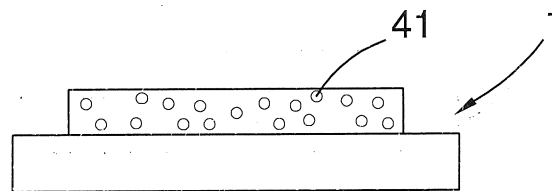


FIG. 4

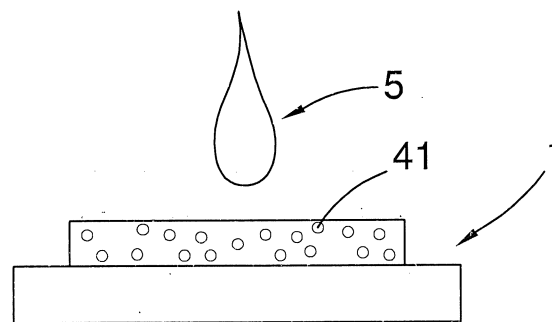


FIG. 5

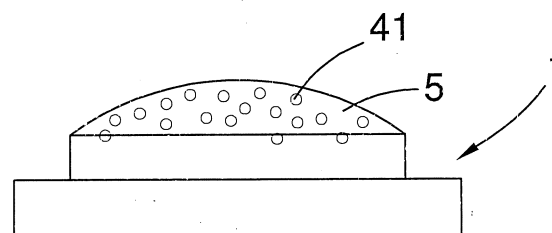


FIG. 6

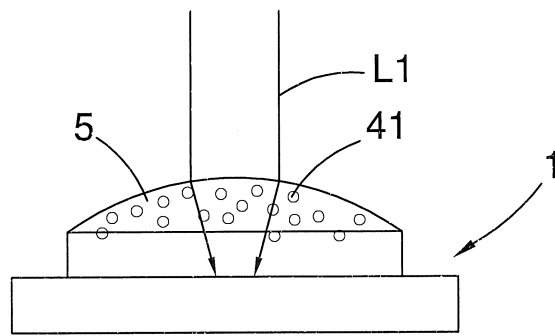


FIG. 7

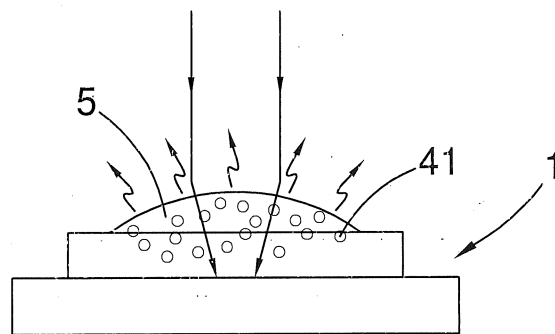


FIG. 8

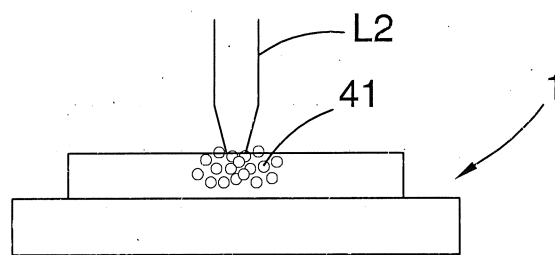


FIG. 9

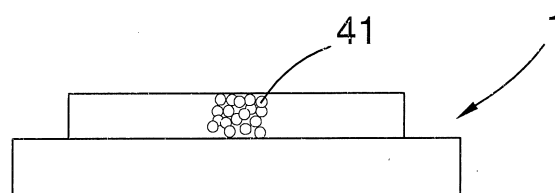


FIG. 10

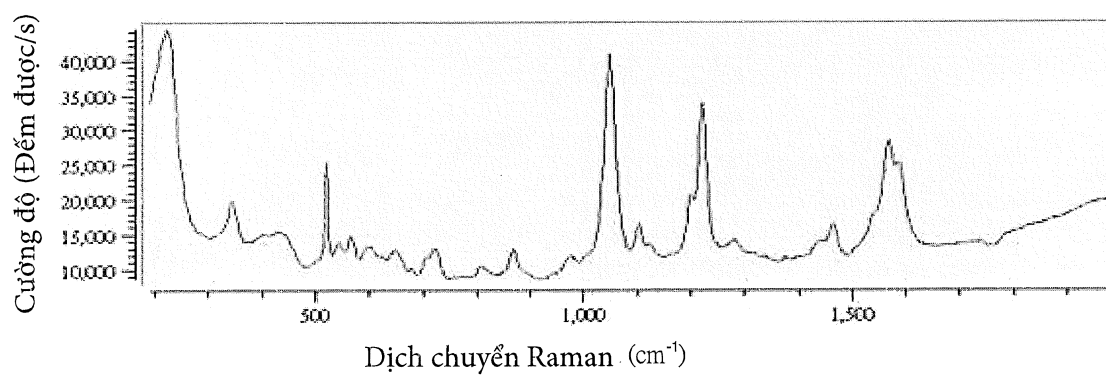


FIG. 11

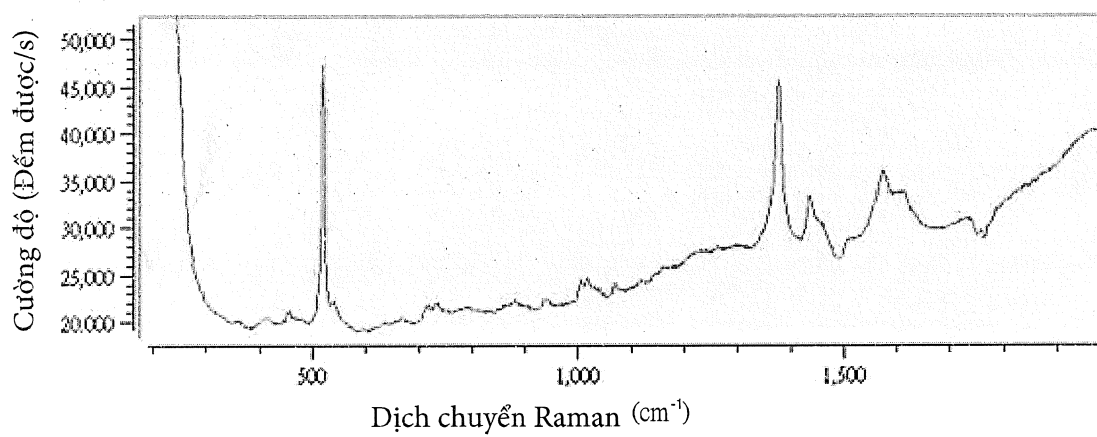


FIG. 12

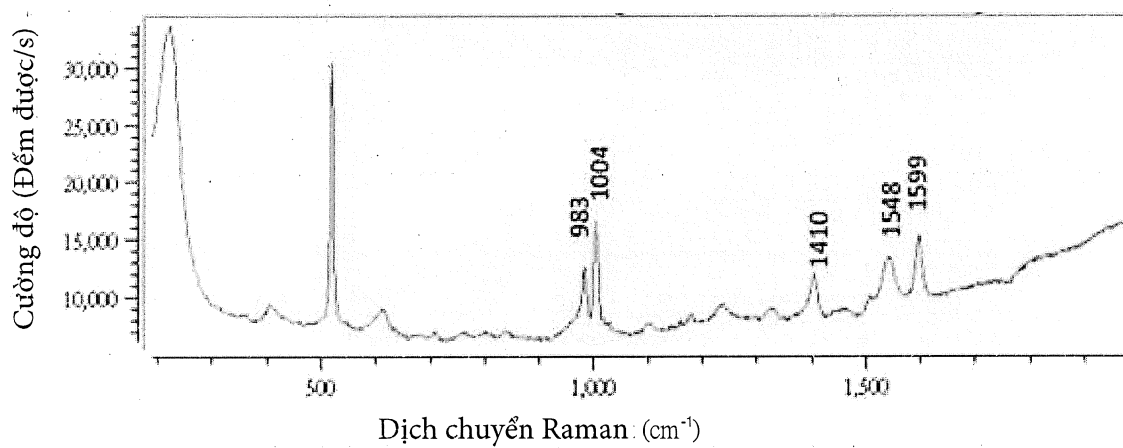


FIG. 13

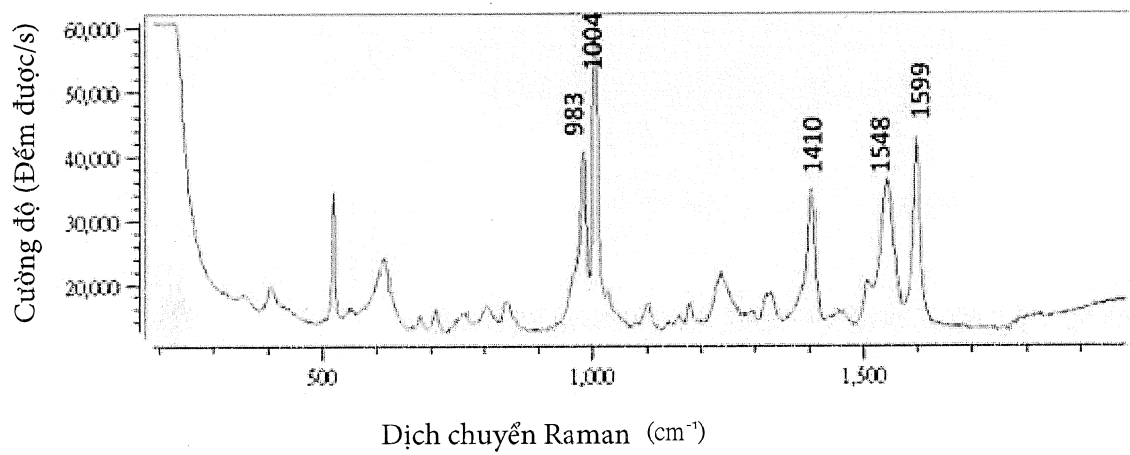


FIG. 14

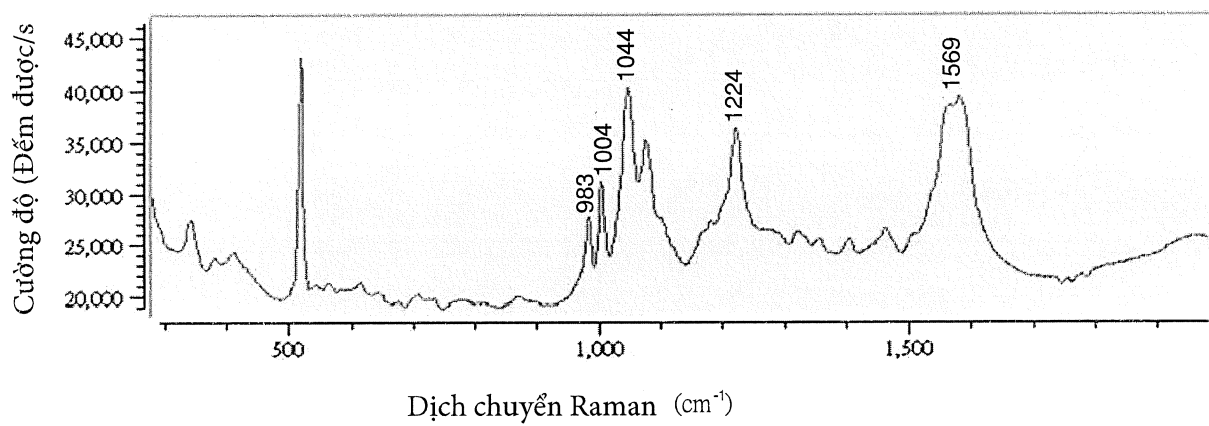


FIG. 15