

基于不同金属纳米颗粒的三硝基苯酚表面增强拉曼散射研究

张卓¹ 梁晓会¹ 何春泽¹ 张辰¹ 肖瑞² 程环¹

¹军事医学科学院实验仪器厂, 北京 100850

²军事医学科学院放射与辐射医学研究所, 北京 100850

摘要 近年来环境污染越来越受到人们的关注,而作为一种重要的环境污染物及危险品,三硝基苯酚(TNP)相关的检测技术研究较少。使用拉曼光谱及表面增强拉曼散射(SERS)的方法,研究了TNP的拉曼光谱及其振动模式,判定TNP的拉曼特征峰,并使用金、银两种溶胶纳米颗粒作为SERS基底,研究了TNP的SERS光谱。实验发现对于TNP而言,金溶胶是更为合适的SERS基底,能够明显增强拉曼光谱信号,而银溶胶作为SERS基底时TNP的拉曼光谱信号没有明显增强。研究还发现使用金溶胶基底进行SERS实验时,表面增强拉曼光谱信号基本与TNP样品浓度成线性关系,这对于进一步的定量检测和复杂体系的物质识别具有重要意义。

关键词 光谱学; 表面增强拉曼散射; 金属纳米颗粒; 三硝基苯酚

中图分类号 O433 **文献标识码** A

doi: 10.3788/LOP52.103005

Research of Surface-Enhanced Raman Scattering of Trinitrophenol Based on Different Metal Nanoparticles

Zhang Zhuo¹ Liang Xiaohui¹ He Chunze¹ Zhang Chen¹ Xiao Rui² Cheng Huan¹

¹Experimental Instrument Plant, Academy of Military Medical Sciences, Beijing 100850, China

²Beijing Institute of Radiation Medicine, Academy of Military Medical Sciences, Beijing 100850, China

Abstract In recent years, there is growing concern for the environment pollution. Trinitrophenol (TNP), an important environmental pollutant and dangerous substance, is rarely studied for its detection. Raman spectra and surface-enhanced Raman scattering (SERS) method are used to study TNP for its Raman characteristic peaks and vibration modes. SERS spectra of TNP are studied by using gold and silver colloidal nanoparticles as SERS substrate. It is found that the gold colloidal nanoparticles are suitable SERS substrate which can significantly enhance Raman signal of TNP. However, it is ineffective to use silver colloidal nanoparticles. The experimental results show that it is basically linear relationship between the concentration of TNP sample and its SERS signal when gold colloidal nanoparticles are used as the SERS substrate. It is of great significance for further quantitative detection and identification of substances in complex systems.

Key words spectroscopy; surface-enhanced Raman scattering; metal nanoparticles; trinitrophenol

OCIS codes 300.6450; 240.6695; 160.4236; 120.7280; 120.1880

1 引言

三硝基苯酚(又称苦味酸,简称为TNP或PA)是硝基酚类化合物中的一种重要的单质炸药。它具有强酸性,可以与铅、铁和钾等金属生成苦味酸金属盐,苦味酸铅是一种重要的起爆药,苦味酸钾可作为点火药和延期药的组分,也常与其他炸药混合在一起应用于各种雷管或延期元件^[1-2];还可以与有机碱化合物反应形成相关的离子盐,近年来人们在此类离子化合物的分子设计、合成、性能研究及应用等方面都进行了大量的研究^[3-4]。三硝基苯酚也可用作酸性染料或其他染料及照相药品,在医药行业中用作外科收敛剂^[5]。

收稿日期: 2015-01-30; 收到修改稿日期: 2015-05-21; 网络出版日期: 2015-09-23

作者简介: 张卓(1987—),男,硕士,工程师,主要从事光学相关学科领域交叉应用方面的研究。

E-mail: zhangzhuo000@yeah.net

随着工业发展,工业废水排放增加,越来越多以三硝基苯酚为本体的工业原料或副产物进入水体,造成水体污染,对人体健康也造成一定危害,主要对眼睛、皮肤、呼吸道和消化道产生危害。短时间大量吸入可造成轻度急性中毒,表现为头痛、头晕、咳嗽、胸闷、兴奋、步态蹒跚等症状。若长时间大量吸入会引起重度急性中毒,表现为神志模糊,血压下降,肌肉震颤,呼吸浅快,脉搏快而弱,严重者可因呼吸中枢麻痹死亡。长期低浓度接触可引发慢性中毒,症状以血液系统和神经衰弱症候群为主,导致白细胞、血小板和红细胞减少、头晕、头痛、记忆力下降、失眠等,严重者可引发再生障碍性贫血、白血病甚至导致死亡。

因此,快速简便地检测三硝基苯酚具有重要的实际意义。然而检索国际标准化组织(ISO)、美国环境保护署(EPA)、美国材料与试验协会(ASTM)、日本标准化组织(JIS)、欧盟(EU)等标准,目前均无水中三硝基苯酚分析的标准方法。国外测定水中三硝基苯酚的实验室方法有气相色谱法、极谱法、分光光度法和指示电极电位滴定法等^[6-7],但尚未形成标准方法。

查询国内相关文献,多采用气相色谱法测定水中的三硝基苯酚。该方法采用苯萃取-气相色谱-电子捕获检测器进行测定。使用苯作为萃取溶剂,硬质玻璃填充柱分离,用带有电子捕获检测器的气相色谱仪测定。该标准的主要缺点是仅适用于饮用水、水源水和较清洁的地表水,氯化后产生的杂质峰较多,使用硬质玻璃填充柱无法有效分离和准确检测,且以苯作为萃取溶剂,对分析人员的毒害较大。

表面增强拉曼散射光谱(SERS)是20世纪70年代发展起来的一项光散射技术^[8],对拉曼信号具有明显的增强作用。这种方法使用金属纳米颗粒的电磁增强作用,同时再辅以其他光信号增强的手段^[9],可以成数量级地增强拉曼信号,从而解决了普通拉曼光谱灵敏度低的问题,具有水干扰小及适于研究界面效应等特点,可获得常规拉曼光谱不易得到的结构信息,被广泛用于表面、吸附界面状态、分子界面取向及构型、构象、结构分析等研究^[10-11],以及分析研究化合物在界面的吸附取向、吸附态的变化、界面信息,甚至使用SERS在癌症检测^[12]、环境污染检测等方面进行了有益的探索^[13-14]。可以利用这种先进的光谱技术进行三硝基苯酚的检测,目前西方国家刚刚开始致力于使用SERS鉴定类似的危险品。

本文使用这种简便、非接触性、非破坏性、非化学的方法进行三硝基苯酚的检测,研究最佳实验条件,为这类危险品检测进行前期有益的探索。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

硝酸银 AgNO_3 (纯度大于99.5%),柠檬酸钠 $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (纯度为99%),氢氧化钠,氯化钠,2,4,6-三硝基苯酚,氯金酸 $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (纯度大于98%),Milli-Q去离子水。

必达泰克拉曼光谱仪(B&W TEK innoRam),透射电子显微镜(TEM),紫外-可见光(UV-VIS)分光光度计,分析天平,锥形瓶,200 mL/100 mL/10 mL量筒,5 mL移液器,三颈瓶,电磁搅拌器(2 cm搅拌子),回流冷凝器,加热套等。

2.2 三硝基苯酚的吸收谱

三硝基苯酚的分子结构如图1所示,三个硝基分别连接在苯环的2,4,6键位上,1号位连接羟基。

使用全自动紫外-可见分光光度计检测三硝基苯酚溶液的吸收谱,为之后的拉曼光谱检测分析提供必

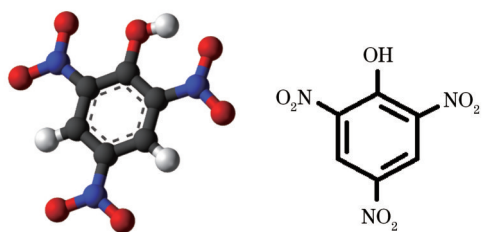


图1 三硝基苯酚分子结构

Fig.1 Molecular structure of TNP

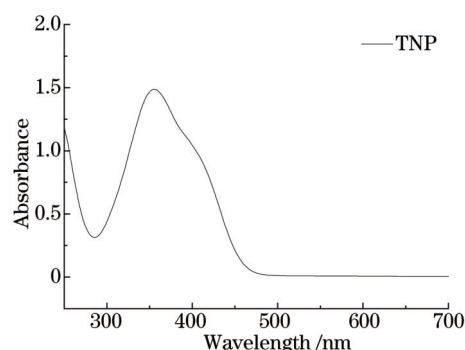


图2 TNP的紫外-可见吸收光谱带

Fig.2 UV-VIS absorption spectra of TNP

要的参考,结果如图2所示。光谱吸收带分布在300~450 nm之间,最大吸收峰为355 nm。

2.3 金、银溶胶的制备

金溶胶的制备参照文献[15],具体过程如下:将1 mL的1%氯金酸溶液加入100 mL去离子水中,加热至沸腾,在剧烈搅拌下快速加入215 mL 1%柠檬酸钠溶液。保持沸腾搅拌10 min,此时溶液的颜色由灰-蓝-紫变为酒红色。移去热源后再搅拌10 min即得金溶胶。

如图3(a)所示,TEM图像非常均匀,颗粒分明,粒径为25 nm。同时进行金溶胶的吸收光谱检测,结果如图3(b)所示。最大吸收峰位于525 nm处。

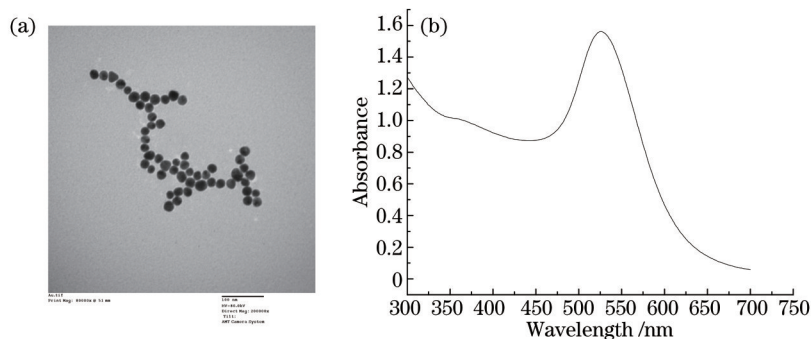


图3 金纳米溶胶。(a) TEM图像;(b)紫外-可见光波段吸收光谱

Fig.3 Au colloidal nanoparticles. (a) TEM image; (b) UV-VIS absorption spectra

银纳米的制备参考文献[16],具体步骤如下:使用分析天平准确称取36 mg AgNO_3 ,加入200 mL去离子水中,配成溶液,装入三颈瓶中,套加热套,在230 V电压下加热至沸腾,并保持不断搅拌,同时接好回流冷凝管。将1 g柠檬酸钠溶于100 mL去离子水中配成溶液,使用移液器取出5 mL,滴加至开始沸腾的 AgNO_3 溶液中,继续加热反应1 h,使反应完全。最好自然冷却至室温,得到所需的银溶胶,如图4(a)所示。

结果显示,合成的银纳米颗粒粒径为50 nm,与文献[16]相符。从图4(b)中银纳米颗粒溶胶的吸收光谱测量结果可以看出,吸光度在422 nm处达到最大值。说明按照Lee-Meisel制备法(柠檬酸钠还原法)制备的银纳米颗粒溶胶准确无误。

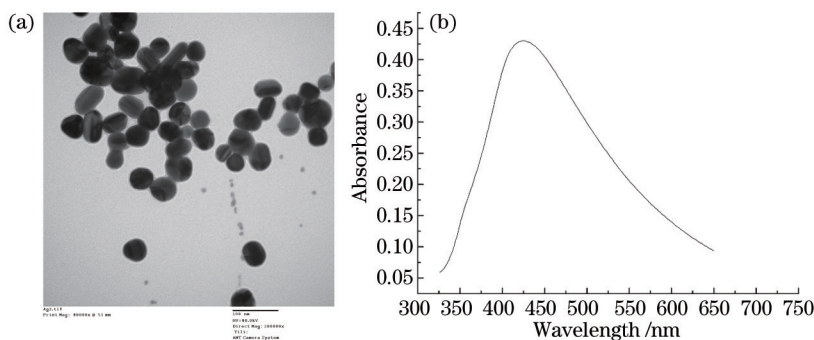


图4 银纳米溶胶。(a) TEM图像;(b)紫外-可见光波段吸收光谱

Fig.4 Ag colloidal nanoparticles. (a) TEM image; (b) UV-VIS absorption spectra

2.4 实验结构原理

表面增强拉曼散射的实验原理如图5所示。激发光波长为785 nm,照射到样品的激发光能量为2.7 mW。样品的SERS光谱被拉曼光谱仪采集,采集的分辨率为 3.5 cm^{-1} ,积分时间为10 s,取3次采集数据的平均值。整个实验平台简单紧凑小巧,非常适于快速的拉曼光谱检测。

样品的检测不需要复杂的前处理过程,直接放入样品池中即可。特定波长的激发光(785 nm)通过系统照射样品,拉曼散射光由二向色镜反射,滤光片滤除激发光干扰,进入光谱采集系统中,通过光栅及反射镜由CCD最终得到散射信号。进行SERS实验时,使金属活性增强基底与三硝基苯酚溶液以适当比例(实验中采用体积比4:1)混合,静置1 min后测量。

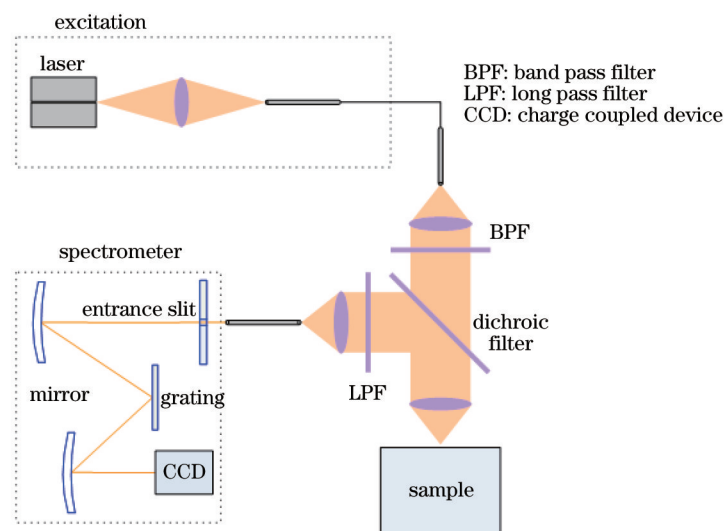


图5 SERS检测原理图

Fig.5 SERS measurement system

3 结果与讨论

3.1 三硝基苯酚的拉曼光谱及振动分析

3.1.1 拉曼光谱

首先对三硝基苯酚的拉曼光谱进行检测,样品为三硝基苯酚粉末,结果如图6所示。

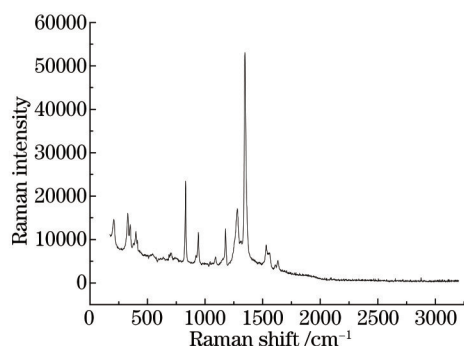


图6 TNP拉曼光谱图

Fig.6 Raman spectra of TNP

对三硝基苯酚的拉曼光谱进行分析,每一个拉曼散射光谱峰均为其特有的分子振动。通过实验对拉曼散射光谱峰进行确认并分析其振动归属,同时参考了Srinivason等^[17-18]进行的分子振动研究,结果如表1所示。

3.1.2 三硝基苯酚的振动分析

1) 氢键。三硝基苯酚中的氢键为O—H结构。这种振动频率取决于键本身的长度,氢氧键的振动同时伴随着苯环的 π 键电子吸收作用,这种分子内的氢键振动吸收一般在3670~3580 cm⁻¹之间。而氢键振动在三硝基苯酚的拉曼峰中非常微弱,不能有效识别,因此不能作为三硝基苯酚的特征峰来识别。但是在分子外,苯环外取代氢键的O—H键振动是识别三硝基苯酚的重要特征峰,可检测出基本维持在830 cm⁻¹左右。

2) 硝基振动。苯环上的硝基基团非常活跃,具有强的非对称振动吸收和对称振动吸收,且吸收峰分别为1550~1480 cm⁻¹和1350~1310 cm⁻¹。通常对称振动比非对称振动剧烈。在TNP中找到了非对称伸缩振动在1562,1531,1473 cm⁻¹处较明显的谱峰。硝基的对称伸缩振动在1346 cm⁻¹和1316 cm⁻¹处。这些谱峰可以作为识别三硝基苯酚的基本依据之一。

3) 外部振动。谱峰在300 cm⁻¹以下一般为外部振动模式,包括离子的转动模式和平移模式。理论上转动模式比平移模式频率更高,强度更大,这在红外光谱中早已得到验证。不过在拉曼光谱的检测中外部振动模式不能有效分辨检测样本,分析其中原因:1) 相对于其他强的特征峰光谱强度不高;2) 在表面增强拉曼光谱中不能够得到有效的信号增强;3) 在300 cm⁻¹以下的谱峰对仪器要求较高,检测灵敏度不够。

表1 三硝基苯酚的表面增强拉曼散射和拉曼谱峰及其振动归属

Table 1 SERS and Raman bands of TNP and their assignments

SERS peak /cm ⁻¹	Raman shift /cm ⁻¹	Assignments
	3107	ν C—H
1632	1634	ν C—C
1551	1562	ν_{as} (NO ₂)
1529	1531	ν_{as} (NO ₂)
1453	1473	ν_{as} (NO ₂)
1346	1346	ν_s (NO ₂)
1316		ν_s (NO ₂)
1276	1280	δ C—H
1178	1178	δ C—H
1151		δ C—H
1094	1090	δ C—H
940	941	δ C—H
827	830	δ O—H—out of plane
783	782	Φ NO ₂
737	738	ω NO ₂
703	704	δ ring
524	501	δ ring
326	327	δ C—NO ₂
	206	τ NO ₂

ν_{as} : asymmetric stretching; ν_s : symmetric stretching; δ : deformation; Φ : scissoring; ω : wagging; τ : torsion.

综上,对三硝基苯酚的拉曼谱峰进行了分析,并根据实验具体测出的实际光谱数值,共同判断 1562、1531、1346、1280、1178、940、830 cm⁻¹处较强的 7 个谱峰作为三硝基苯酚的特征峰。

3.2 三硝基苯酚的 SERS 实验

对三硝基苯酚的拉曼光谱进行分析之后,发现在实际应用中要想比较明显地检测到其特征峰并不容易。原因在于拉曼散射的光强很弱,限制了它的实际应用,因而需要进行表面增强拉曼散射实验。

分别采用金、银纳米颗粒溶胶作为表面增强基底,加入 10⁻³ mol/L 三硝基苯酚溶液,按体积比 4:1 配制样本溶液,进行 SERS 检测实验。

在表面增强拉曼光谱检测中使用最常用的活性基底银溶胶,发现实验结果并不理想,如图 7 所示,仅仅在 1000 cm⁻¹处出现了一个强峰。这个峰位归属苯环的呼吸振动,在 TNP 的普通拉曼谱中这个峰是很弱的,该峰的增强说明 TNP 分子与银溶胶的相互作用使得这个振动模式得到了极大的增强。然而银溶胶不能与 TNP 分子形成有效的化学吸附,并且银溶胶颗粒本身稳定性也不好。通过比较银溶胶及三硝基苯酚的吸收光谱可以发现,两者的吸收谱带非常接近,这样就会由于引入银溶胶从而严重干扰了三硝基苯酚的拉曼光谱散射信号。基于目前制备的银溶胶作为拉曼增强基底的实验情况,认为在增强 TNP 这类物质分子的拉曼光谱方面银溶胶并不适用。

第二组实验采用金溶胶作为增强基底,效果明显,如图 8 所示。尤其是在 830 cm⁻¹附近有很大的增强,

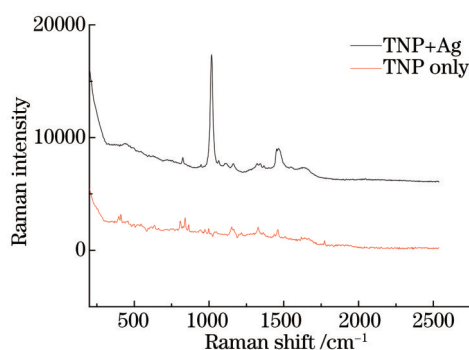


图7 银溶胶作为增强基底的 SERS 实验

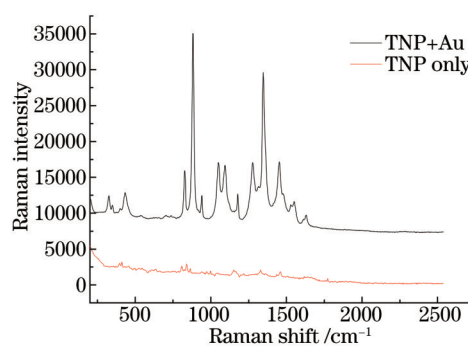


图8 金溶胶作为增强基底的 SERS 实验

Fig.7 SERS spectra of TNP using Ag colloidal nanoparticles

Fig.8 SERS spectra of TNP using Au colloidal nanoparticles

说明在环外的羟基基团受金溶胶的增强作用最明显, —O—H…键的振动变强。其他特征峰均有增强。因此金溶胶作为三硝基苯酚的 SERS 增强基底是合适的。这对拉曼光谱的实际应用具有重要意义。

进一步对不同浓度的三硝基苯酚样本溶液进行 SERS 光谱检测, 以 830 cm^{-1} 处峰强作为参考标准, 考察不同浓度增强效果, 同样使用金溶胶作为增强基底。

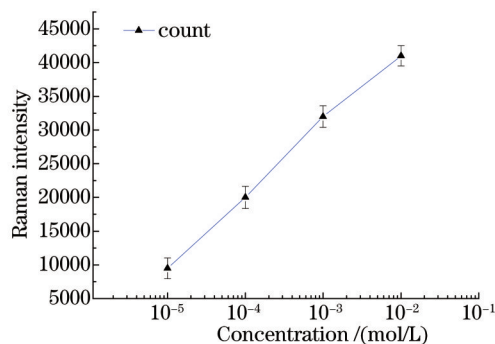


图9 不同浓度三硝基苯酚在 830 cm^{-1} 处的峰强

Fig.9 SERS intensity at 830 cm^{-1} for different TNP concentrations

如图9所示, 对 10^{-2} ~ 10^{-5} mol/L 浓度三硝基苯酚的 SERS 进行检测, 每种浓度测量 20 次, 以 830 cm^{-1} 处光谱强度作为标志, 得出三硝基苯酚的 SERS 光谱强度与其浓度具有较好的线性关系, 可以使用这种表面增强拉曼散射方法进行定量检测。

4 结 论

使用了高效先进的拉曼光谱、表面增强拉曼光谱检测技术对危险品三硝基苯酚进行了实际检测和理论分析, 得到三硝基苯酚的拉曼光谱特征峰, 并分析其振动模式, 以此判别溶液中的三硝基苯酚分子。同时对弱的拉曼光谱进行了表面增强的实验研究, 表明金、银两种常用的 SERS 基底对三硝基苯酚的增强效果是不同的, 金溶胶的增强效果明显, 最常用的银溶胶反而效果较差。使用金溶胶作为增强基底进行 SERS 实验时拉曼信号强度与三硝基苯酚样品溶液的浓度成线性关系, 使 SERS 可以作为一种有效的三硝基苯酚定量检测方法, 对更加复杂体系中的物质识别和分析具有重要意义。

参 考 文 献

- Lao Yunliang. Primary Explosive[M]. Beijing: Beijing Institute of Technology Press, 1997.
劳允亮. 起爆药[M]. 北京: 北京理工大学出版社, 1997.
- Makoto M, Takehiro M, Masatke Y. Synthesis and properties of lead picrates[J]. Science and Technology of Energetic Materials, 2004, 65(1): 7-13.
- Lü Chunhua, Zhang Tonglai, Wei Zhaorong, *et al.*. A study of preparation and molecular structure of $\text{Mn}_2(\text{CHZ})_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PA})_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ [J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 1999, 15(3): 377-382.
吕春华, 张同来, 魏昭荣, 等. $[\text{Mn}_2(\text{CHZ})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{PA})_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 的制备和分子结构研究[J]. 无机化学学报, 1999, 15(3): 377-382.
- Jin C M, Ye C F, Piekarski C, *et al.*. Mono and bridged azolimpicrates as energetic salts[J]. European Journal of Inorganic Chemistry, 2005, 18: 3760-3767.
- Muthamizchelvan C, Saminathan K, Fraanje J, *et al.*. Crystal structure of 2-chloroanilinium picrate[J]. Analytical Sciences, 2005, 21: x61-x62.
- Yinon J, Zitrin S. Modern methods and applications in analysis of explosives[J]. New York: John Wiley & Sons, 1993.
- Vourvolouos G. Techniques for detecting explosives and contraband[J]. Chemistry and Industry, 1994, 6: 297-300.
- Jeanmaire D L, Van Duyne R P. Surface Raman spectroelectrochemistry: Part I. Heterocyclic, aromatic, and aliphatic amines adsorbed on the anodized silver electrode[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 1977, 84(1): 1-20.
- Zhang Z, Xiao R, Yang T, *et al.*. Liquid core capillary-based Raman probe for surface-enhanced Raman scattering detection[J]. Laser Physics Letters, 2014, 11(3): 035603.
- Fan Tuo, Zhang Jie, Zhang Xiaolei, *et al.*. Surface-enhanced Raman scattering experimental research on composite structure of gold nanoparticles and carbon nanotubes with different sizes[J]. Chinese J Lasers, 2013, 40(s1): s106001.

- 范拓, 张洁, 张晓蕾, 等. 不同尺寸纳米金颗粒和碳纳米管复合结构的表面增强拉曼散射实验研究[J]. 中国激光, 2013, 40(s1): s106001.
- 11 Bai Shi, Zhou Weiping, Ma Ying, *et al.*. Ag periodic nanostructures and morphology controlled by ultraviolet-visual photoreduction for surface-enhanced Raman scattering[J]. Chinese J Lasers, 2015, 42(3): 0303013.
白石, 周伟平, 马颖, 等. 紫外-可见光还原控制银纳米周期结构与形貌及其在表面增强拉曼散射中的应用[J]. 中国激光, 2015, 42(3): 0303013.
- 12 Lin Juqiang, Ruan Qiuyong, Chen Guannan, *et al.*. Research progress of surface enhanced Raman spectroscopy for cancer detection[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2013, 50(8): 080020.
林居强, 阮秋咏, 陈冠楠, 等. 基于表面增强拉曼散射技术的癌症检测研究进展[J]. 激光与光电子学进展, 2013, 50(8): 080020.
- 13 Weng Shizhuang, Zheng Shouguo, Li Pan, *et al.*. Quantitative analysis of fenitrothion based on surface-enhanced Raman spectroscopy[J]. Chinese J Lasers, 2013, 40(8): 0815001.
翁士状, 郑守国, 李盼, 等. 基于表面增强拉曼光谱的杀螟硫磷定量分析[J]. 中国激光, 2013, 40(8): 0815001.
- 14 Yang Pan, Ding Shuaijun, Chen Fansheng, *et al.*. Application of surface-enhanced Raman spectrum technology in detecting environment pollutants[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2014, 51(3): 030003.
杨盼, 丁帅军, 陈凡圣, 等. 表面增强拉曼光谱技术在环境污染物检测中的应用[J]. 激光与光电子学进展, 2014, 51(3): 030003.
- 15 Doron A, Kalz E, Willner I. Organization of Au colloids as monolayer films onto ITO glass surfaces: Application of the metal colloid films as base interfaces to construct redox-active monolayers[J]. Langmuir, 1995, 11(4): 1313-1317.
- 16 Lee P C, Meisel D. Adsorption and surface-enhanced Raman of dyes on silver and gold sols[J]. The Journal of Physical Chemistry, 1982, 86(17): 3391-3395.
- 17 Srinivasan P, Gunasekaran M, Kanagasekaran T, *et al.*. 2,4,6-trinitrophenol (TNP): An organic material for nonlinear optical (NLO) applications[J]. Journal of Crystal Growth, 2006, 289(2): 639-646.
- 18 G Socrates. Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies (3rd Edition)[M]. New York: Wiley, 2001.

栏目编辑: 吴秀娟