

基于三维表面增强拉曼基底的水中多环芳烃检测

史晓凤, 张心敏, 严霞, 马丽珍, 张旭, 马海宽, 马君*

中国海洋大学光学光电子实验室, 山东 青岛 266100

摘要 为了快速检测水中痕量多环芳烃(PAHs),制备了一种高灵敏度的三维表面增强拉曼散射(SERS)基底。将GMA-EDMA多孔材料与参数优化的金纳米颗粒相结合,形成了高灵敏度三维SERS活性基底。相比仅用参数优化的金溶胶SERS基底,该三维SERS基底的信号强度有近一个数量级的增强,相比未调pH值的金溶胶基底,增强效果有2~3个数量级的提高,且具有良好的重复性,该基底内探测相对标准偏差(RSD)为4.78%~9.27%,基底间RSD为2.05%。利用该基底对三种较有代表性的多环芳烃菲、芘、苯并(k)荧蒽进行了SERS光谱探测,得到检测限分别为 9.0×10^{-10} 、 2.3×10^{-10} 、 5.9×10^{-10} mol·L⁻¹。结果表明,这种检测方法操作简便、重复性好、灵敏度高,可以实现水中多环芳烃的痕量检测。

关键词 表面光学; 表面增强拉曼散射; 多环芳烃; 多孔材料; 三维基底

中图分类号 O433.4

文献标识码 A

doi: 10.3788/AOS201838.0724001

Detection of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Water Based on Three-Dimensional Surface-Enhanced Raman Scattering Substrates

Shi Xiaofeng, Zhang Xinmin, Yan Xia, Ma Lizhen, Zhang Xu, Ma Haikuan, Ma Jun

Laboratory of Optics & Optoelectronics, Ocean University of China, Qingdao, Shandong 266100, China

Abstract A kind of three-dimensional (3D) surface-enhanced Raman scattering (SERS) substrate with a high sensitivity is developed for the rapid detection of the trace polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in water. The 3D SERS substrates with a high sensitivity are formed by the combination of the GMA-EDMA porous material with the Au nanoparticles with optimal parameters. The signal intensity of this 3D SERS substrate has an enhancement by one order of magnitude compared with that of only parameter-optimized Au colloid solution SERS substrate, and by about two to three orders of magnitude compared with that of natural Au solution substrate. Moreover, there exists a good repeatability. The relative standard deviation (RSD) of detection is 4.78%-9.27% within substrates and 2.05% between substrates. The SERS spectra of these three kinds of representative PAHs, phenanthrene, pyrene and benzo(k) fluoranthene are detected by the usage of this 3D SERS substrate, and their limits of detection are 9.0×10^{-10} 、 2.3×10^{-10} and 5.9×10^{-10} mol·L⁻¹, respectively. The results show that this detection method possesses a simple operation, a good repeatability, and a high sensitivity, which can be used for the trace detection of PAHs in water.

Key words optics at surfaces; surface-enhanced Raman scattering; polycyclic aromatic hydrocarbons; porous material; three-dimensional substrate

OCIS codes 240.6695; 170.5660; 240.6490

1 引 言

随着人类生产活动的日益丰富以及生活水平的不断提高,大量有机污染物被排放到环境中。多环芳

烃(PAHs)是一类广泛存在于环境中的具有两个及以上苯环的持久性有机污染物。动物实验表明,PAHs具有多种毒害性^[1]。因此,实现PAHs的现场实时检测意义重大。目前,对于PAHs的检测手段多集中在

收稿日期: 2017-11-28; 收到修改稿日期: 2018-03-06

基金项目: 国家自然科学基金(41476081)、山东省重点研发计划(2016GSF115020,2016GGE29012)、山东省自然科学基金(ZR2015M007)、青岛市科技计划基础研究项目(14-2-4-96-jch)

作者简介: 史晓凤(1979—),女,博士,副教授,主要从事激光光谱学方面的研究。E-mail: sxfhzy@126.com

* 通信联系人。E-mail: majun@ouc.edu.cn

色谱法、气相色谱-质谱联用法以及荧光光谱法等^[2]。这些检测方法虽然具有高灵敏度^[3],但色谱法和气相色谱-质谱联用法存在样品前处理繁琐、分析时间长;对于荧光光谱法,复杂组分的 PAHs 光谱重叠严重,存在数据处理费时费力等问题,这制约了荧光光谱法在 PAHs 现场检测中的应用^[4]。

表面增强拉曼散射(SERS)技术具有灵敏度高、信息含量丰富以及操作简单、无需样品前处理等优势,是 PAHs 现场检测的重要手段之一^[5]。由于 SERS 效应是发生在粗糙金属表面间隙中的局域性物理现象,SERS 基底成为能够获得理想 SERS 增强效果的决定性因素。金、银纳米材料因其制备方法简单、粒径大小可控、增强效果较好,已成为应用最为广泛的 SERS 活性基底。Kwon 等^[6]利用杯芳烃修饰以溶胶-凝胶的方法制作的银 SERS 基底,以人工海水作为背景环境,可以探测到 $5 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 萘、 $7.5 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 蒽、 $1 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 荧蒽(FL)、 $5 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 芘(Pyr)的 SERS 信号;Shi 等^[7-9]应用 SERS 技术检测水中 PAHs,制备了多种 SERS 活性基底,目前已实现低至 $1 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 萘、 $5 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 芘、 $4 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 菲(Phe)等 PAHs 的检测。

在实际环境中,PAHs 通常浓度较低,制备具有高探测灵敏度的 SERS 活性基底成为痕量 PAHs 检测的重中之重。研究发现,聚甲基丙烯酸酯类多孔材料具有物理化学性能稳定、三维(3D)孔结构丰富以及 pH 适用范围广等特点,可以与金属纳米颗粒在空间位置上发生耦合作用,形成高灵敏度的三维纳米 SERS 活性基底^[10]。Lee 等^[11]在合成甲基丙烯酸缩水甘油酯-二甲基丙烯酸乙二醇酯(GMA-EDMA)多孔材料的过程中掺入金纳米棒,制备了 SERS 增强基底,用此增强基底实现了 $1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 苯硫酚的 SERS 检测;Wand 等^[12]将金、银纳米颗粒分别修饰在柱状和粉末状 GMA-EDMA 多孔材料上,实现了多种物质的痕量检测,其中对菲和芘的检测限分别为 $4.5 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $1.1 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

研究表明,三维 SERS 基底的灵敏度明显优于传统 SERS 基底的^[10-12]。本文选用 GMA-EDMA 多孔材料作为三维载体,结合可紧密络合大量 PAHs 分子的酸碱值 pH=13 的金纳米颗粒,形成了高灵敏度的三维纳米 SERS 基底,以便携式拉曼光谱仪作为探测系统,实现了对水中三环的菲、四环的芘、五环的苯并(k)荧蒽三种 PAHs 溶液的痕量

检测,并对它们进行了定量分析,确定了使用该方法探测时的检测限。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

2.1.1 试剂与材料

氯金酸($\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)、柠檬酸三钠、甲醇、无水乙醇、环己醇、十二醇均购于国药集团化学试剂有限公司;偶氮二异丁腈(AIBN)购于天津市大茂化学试剂厂;甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)、二甲基丙烯酸乙二醇酯(EDMA)购于上海阿拉丁生化科技股份有限公司;PAHs[菲、芘、苯并(k)荧蒽]购于美国 sigma-aldrich 公司。所有试剂和药品均为分析纯,使用时未进一步提纯。

所检测的三种 PAHs[菲、芘、苯并(k)荧蒽]水溶液的配制流程如下:首先用甲醇配制各 PAHs 的标准溶液,再用超纯水稀释至所需浓度,稀释过程中保证甲醇的体积分数低于 1%,以避免其对多环芳烃探测造成影响。菲、芘、苯并(k)荧蒽的标准溶液浓度分别为 5×10^{-5} 、 4×10^{-5} 、 $2 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

2.1.2 仪 器

恒温磁力搅拌器(RCT basic,德国 IKA 公司);电子天平(FA2104,上海精科天平仪器厂);恒温干燥箱(DHG-9037A,上海精宏实验设备厂)。

所采用的光谱仪为美国 Ocean Optics 公司的 QE65000 型拉曼光谱仪,光栅型号为 H6,刻痕密度为 $1200 \text{ lp} \cdot \text{mm}^{-1}$,光谱分辨率为 6 cm^{-1} ;光源采用上海熙隆光电科技有限公司的 785 nm 窄线宽拉曼激光器,到达样品的激光功率为 30 mW;光纤探头为美国 InPhotonics 公司的 RIP-RPB-785 型拉曼 Y 型光纤探头,具体参数及系统结构图见文献^[5]。

2.2 实验过程

2.2.1 参数优化的金溶胶制备

金溶胶的制备参考传统 Frens 法^[13],选取柠檬酸钠溶液作为还原剂,将其缓慢加入到沸腾的氯金酸溶液中,从而生成金纳米颗粒粒径约为 57 nm、颜色为砖红色的金溶胶溶液,经测试其 pH 值为 6。向金溶胶体系中添加适量氢氧化钠溶液调节其 pH 值,改变其中金纳米颗粒的聚集状态,并使 PAHs 分子更容易吸附在金纳米颗粒上,从而进一步提高探测灵敏度。课题组前期研究发现,当 pH 为 13 时,能够达到最佳 SERS 增强效果^[7,14]。

2.2.2 GMA-EDMA 多孔材料的制备

参考 Svec 等^[15]的方法,选取 GMA 为单体,

EDMA 为交联剂,环己醇和十二醇为制孔剂,在热引发剂 AIBN 的作用下,通过原位聚合反应得到 GMA-EDMA 多孔材料^[16],反应原理图如图 1 所示。具体反应过程如下:首先将 GMA、EDMA、环己醇、十二醇以及 AIBN 按体积比为 15:15:49:21 的比例混合均匀,其中 AIBN 与 GMA、EDMA 混合

物的质量比为 1.15%;然后将适量混合溶液加入到容量为 5 mL 的塑料模具中,向其通入氮气以充分排除其中的氧气,将反应容器密封并置入恒温箱中于 63 °C 下反应 12 h;反应完成后,分别用无水乙醇和超纯水冲洗残留制孔剂,得到白色柱状多孔材料,存放备用。

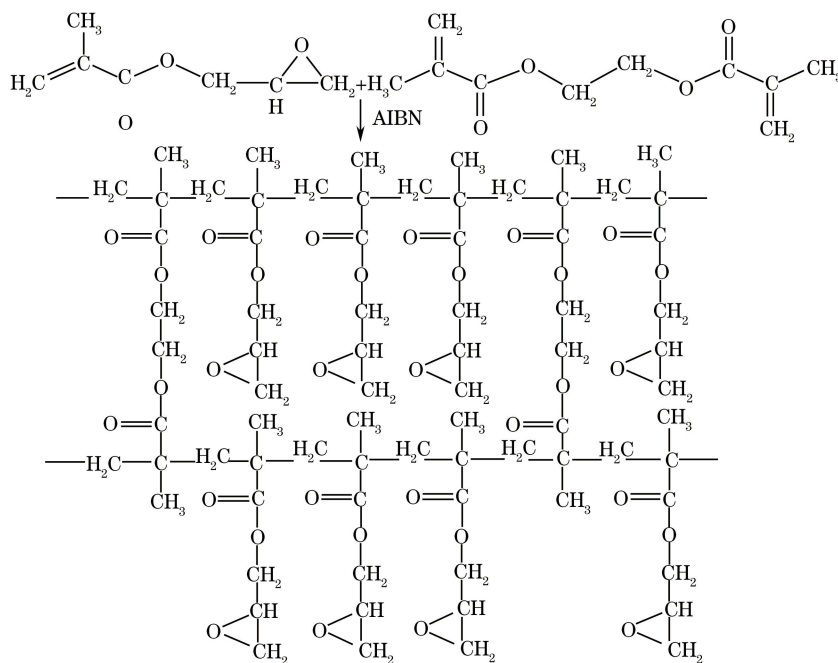


图 1 GMA-EDMA 多孔材料聚合反应原理图

Fig. 1 Schematic of polymerization reaction of GMA-EDMA porous material

2.2.3 SERS 光谱探测

以参数优化的金溶胶溶液为基底进行 SERS 光谱探测:将 pH 为 13 的待测 PAH 与金溶胶的混合溶液以体积比为 3:1 放入比色皿中,将比色皿置于探测系统中进行 SERS 信号采集。

基于三维活性基底进行 SERS 光谱探测:取定量待测物与金溶胶的混合溶液,逐滴加到连接在真空泵上的 GMA-EDMA 多孔材料载体表面。多孔材料的三维孔结构能使与金纳米颗粒最大程度吸附在载体表面及孔洞中(渗透深度约为 1 mm),剩余溶液会顺着孔道流走,流走的液体基本呈无色状态,而多孔材料表面呈紫黑色,整个滴加过程约为 2 min。滴加完成后,将其置于探测系统中进行 SERS 信号采集,过程如图 2 所示。

空白三维 SERS 基底的探测:以甲醇体积分数为 1% 的等量超纯水代替探测物溶液与金溶胶溶液混合,调至 pH 为 13 后滴加在 GMA-EDMA 多孔材料载体表面,其他步骤不变。

3 结果与讨论

3.1 基于 GMA-EDMA 多孔材料的三维 SERS 基底表征及其 SERS 增强效果分析

为分析基于 GMA-EDMA 多孔材料的 SERS 活性基底的形貌特征及高灵敏度增强效果的影响因素,对空白及与金纳米颗粒结合的 GMA-EDMA 多孔材料进行了扫描电子显微镜(SEM)图像表征,结果如图 3 所示。图 3(a)所示为空白多孔材料载体的 SEM 图像。可以看出,材料的孔结构基本是由小颗粒连接形成的微孔以及小颗粒团簇之间的大孔组成,其中大孔结构主要起传质的作用,并能有效降低柱压,而微孔结构的孔径大小及分布对固化并聚集金纳米颗粒、控制颗粒间分布、形成更多 SERS 活性“热点”起主要作用^[17]。图 3(b)所示为吸附金纳米颗粒后多孔材料的 SEM 图像,其中圆圈中的白色亮点为吸附在材料表面的金纳米颗粒。金纳米颗粒多分布于多孔材料表面以及微米尺度以下的孔道

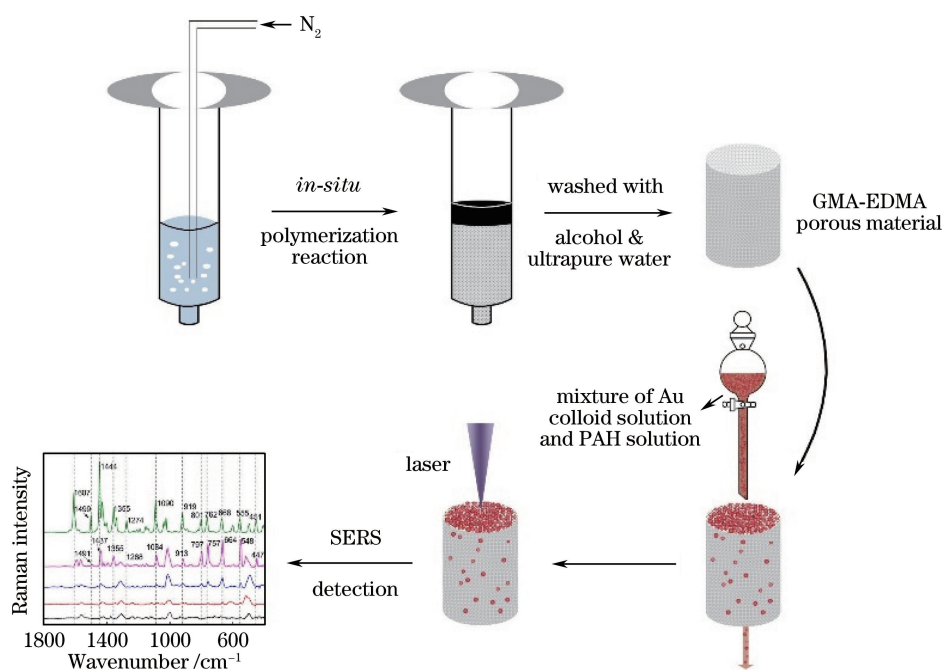


图 2 三维 SERS 基底制备及 SERS 光谱采集流程图

Fig. 2 Flow chart of preparation of 3D SERS substrates and spectra collection of SERS

内,这进一步证实了多孔材料的微孔结构是形成更多 SERS 活性“热点”的主要因素。图 3(b)右下角

插图是参数优化的金纳米颗粒的 SEM 图像,其平均粒径为 57 nm。

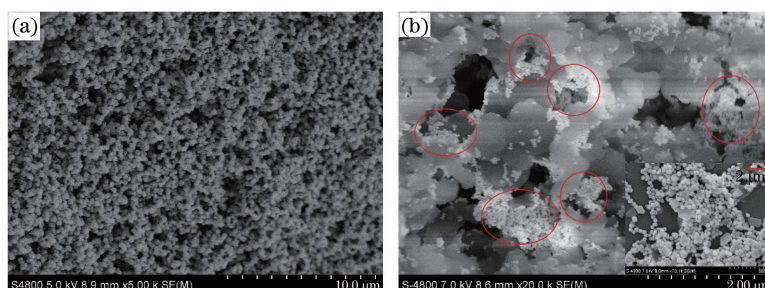


图 3 三维 SERS 基底的 SEM 图像。(a)空白 GMA-EDMA 多孔材料;(b)吸附金纳米颗粒的 GMA-EDMA 多孔材料

Fig. 3 SEM images of 3D SERS substrates. (a) Blank GMA-EDMA porous material;
(b) Au-nanoparticle-absorbed GMA-EDMA porous material

图 4 所示是以芘溶液($1 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)为探针分子,按照第 2.2.3 节中描述的实验方法,分别考察了三维 SERS 基底以及参数优化的金溶胶体系的增强效果。相比 $\text{pH}=13$ 的金溶胶体系,采用三维 SERS 基底,芘位于 $590, 1060, 1237, 1400, 1615 \text{ cm}^{-1}$ 等处特征峰的 SERS 信号强度皆有明显增强,提高幅度约为 10 倍;与未调 pH 值的金溶胶基底相比,增强效果有 2~3 个数量级的提高^[7]。原因可能有两个:一方面,GMA-EDMA 多孔材料具有丰富并且可控的三维孔结构,可以使吸附了 PAHs 分子的金纳米颗粒最大程度地滞留在深度大约为 1 mm 的多孔材料表面,相比金溶胶体系,单位探测体积内的金纳米颗粒密度大大增加,有效缩小

了颗粒间间距,调节了金纳米颗粒在空间位置上的耦合作用,从而形成更多的拉曼信号“热点”^[18];另一方面, OH^{-1} 的加入使得金纳米粒子聚集,同时使更多的 PAHs 络合到金纳米粒子表面^[7,19-20], SERS 增强效果得到进一步提高。利用同时制备的 9 组三维 SERS 基底对 $1 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的芘溶液进行探测,结果如图 4 插图所示,其中虚线为 9 组探测结果的平均值,每个点上的误差条为每组基底上随机选取的 5 个点的探测结果的标准偏差。以芘溶液最明显的特征峰 590 cm^{-1} 为例,同一 SERS 基底上不同探测点峰强的相对标准偏差(RSD)在 $4.78\% \sim 9.27\%$ 范围内,不同 SERS 基底的 RSD 为 2.05% 。由此可见,在此三维 SERS 基底上,探测物 SERS 强

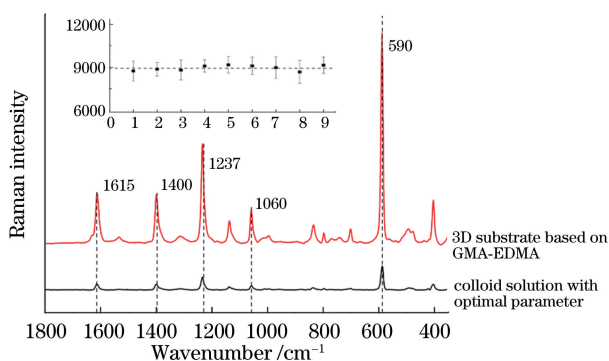


图4 两种不同基底下 $1 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 芘溶液的 SERS 光谱

Fig. 4 SERS spectra of pyrene solution ($1 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) obtained with two different substrates

度的 RSD 较低,说明其对 PAHs 的探测具有较好的重复性。

3.2 PAHs 的 SERS 光谱分析

进行 SERS 光谱探测时,每个样品随机取 5 个点进行探测并将结果取平均值,积分时间统一为 10 s。使用 Origin8.1 软件对 SERS 光谱数据进行减基线等处理。

采用三维 SERS 基底对不同浓度的菲、芘、苯并(k)荧蒹进行了 SERS 光谱探测,菲、芘、苯并(k)荧蒹的浓度范围分别为 $1 \times 10^{-9} \sim 2 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $2 \times 10^{-10} \sim 5 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $1 \times 10^{-9} \sim 5 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

3.2.1 菲的 SERS 光谱分析

图 5 所示为空白三维 SERS 基底、固体菲的拉曼光谱以及不同浓度菲溶液的 SERS 光谱。通过空白三维 SERS 基底与固体菲拉曼光谱的对比可以看出,基底除 1200 cm^{-1} 处的峰外,其余拉曼峰位与菲的拉曼峰位并无重叠,不影响菲的 SERS 光谱探测。利用该 SERS 基底对菲溶液进行探测,可以探测到 12 个特征峰,分别位于 $406, 544, 707, 826, 1035, 1145, 1200, 1240, 1351, 1432, 1579, 1608 \text{ cm}^{-1}$,其主要拉曼峰的峰位归属见表 1^[21]。与菲固体的拉曼光谱相比,菲溶液的 SERS 光谱存在 12 cm^{-1} 以内的频移,特征峰的相对强度也有所改变,这可能是由于金纳米颗粒与吸附在其表面的菲分子发生了电荷转移^[22]。当菲溶液的浓度低至 $2 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,仍可以较清晰地分辨位于 707 cm^{-1} 处的特征峰,图 5 插图所示为菲在 707 cm^{-1} 处的特征峰放大 3.5 倍的光谱图。为了进一步对菲溶液进行定量分析,选取 707 cm^{-1} 与 1351 cm^{-1} 两处特征峰,其峰强与溶

液浓度的关系曲线如图 6 所示,其中误差条均为标准偏差。随着浓度的增加,其特征峰的强度也在增加,但当浓度高于 $5 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,峰强随浓度的增加趋于缓慢。对菲溶液在低浓度范围内(低于 $5 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)位于 707 cm^{-1} 和 1351 cm^{-1} 处的峰强与浓度间的关系进行线性拟合,如图 6 插图所示,线性相关系数分别为 0.995 和 0.994,线性关系良好,其拟合方程及线性相关系数见表 2,其中 I 为拉曼峰强度, C 为浓度。检测限的计算公式^[23]为

$$L_{\text{LOD}} = \frac{3\sigma}{k}, \quad (1)$$

式中 σ 为多次测得的空白 SERS 基底的标准偏差, k 为线性拟合曲线的斜率。以 707 cm^{-1} 为例,经(1)式计算得到菲溶液的检测限为 $9.0 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

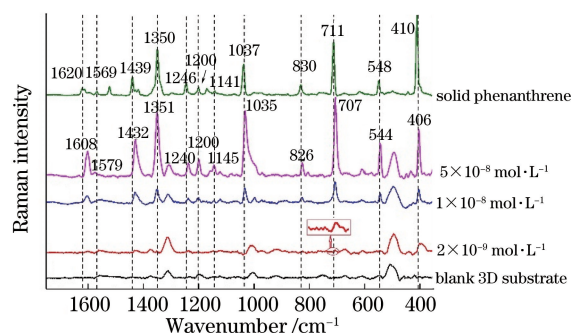


图5 不同浓度菲溶液 SERS 光谱及菲固体拉曼光谱
Fig. 5 Raman spectra of solid phenanthrene and SERS spectra of phenanthrene solutions with different concentrations

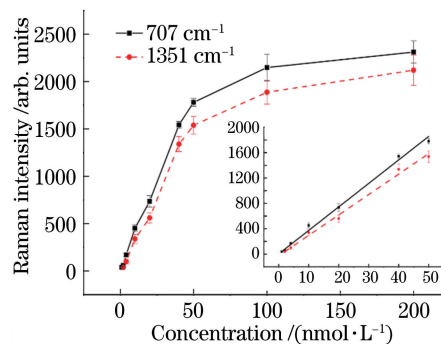


图6 菲溶液在 707 cm^{-1} 和 1351 cm^{-1} 处的拉曼峰强与浓度间的关系曲线

Fig. 6 Relationship between Raman intensity at 707 cm^{-1} and 1351 cm^{-1} and concentration of phenanthrene solution

3.2.2 芘的 SERS 光谱分析

图 7 所示为空白 SERS 基底、芘固体的拉曼光谱及在三维 SERS 基底上不同浓度芘溶液的 SERS 光谱。可以看出,空白 SERS 基底的拉曼信号对芘的探测未造成影响。由于探测物分子与金纳米颗粒

间的电荷转移, 芘溶液的 SERS 特征峰较其固体拉曼峰位存在最多 11 cm^{-1} 的频移, 特征峰的相对强度也有所改变, 其主要特征峰的归属见表 1^[24]。当芘溶液浓度低至 $3 \times 10^{-10}\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 仍能较清晰地分辨出 590 cm^{-1} 处的特征峰, 如图 7 所示, 其中插图 of 芘在 590 cm^{-1} 处的特征峰放大 3.5 倍的光谱图。进一步对芘溶液进行定量分析, 芘位于 590 cm^{-1} 和 1237 cm^{-1} 处的特征峰峰强与浓度间的关系曲线如图 8 所示, 在低浓度范围内 (低于 $1 \times 10^{-8}\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), 对其特征峰强度与浓度间的关系进行线性拟合, 发现线性相关性较好, 其拟合方程及线性相关系数见表 2。以芘位于 590 cm^{-1} 的特征峰为例, 根据 (1) 式得到芘的检测限为 $2.3 \times 10^{-10}\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

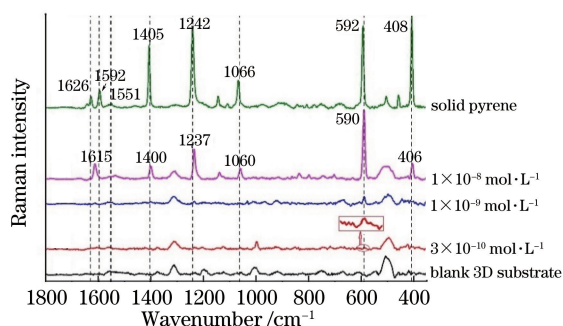


图 7 不同浓度芘溶液 SERS 光谱及芘固体拉曼光谱
Fig. 7 Raman spectra of solid pyrene and SERS spectra of pyrene solutions with different concentrations

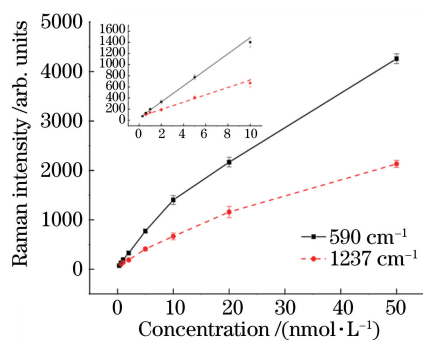


图 8 芘溶液在 590 cm^{-1} 和 1237 cm^{-1} 处的拉曼峰强与浓度间的关系曲线

Fig. 8 Relationship between Raman intensity at 590 cm^{-1} and 1237 cm^{-1} and concentration of pyrene solution

3.2.3 苯并(k)荧蒽的 SERS 光谱分析

图 9 所示为空白 SERS 基底、苯并(k)荧蒽固体及三维 SERS 基底上的不同浓度苯并(k)荧蒽溶液的 SERS 光谱。苯并(k)荧蒽溶液的 SERS 特征峰较其固体拉曼峰位存在最多 13 cm^{-1} 的频移, 其主

要特征峰的归属见表 1^[25]。当苯并(k)荧蒽浓度低至 $2 \times 10^{-9}\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 仍能清晰地分辨出 664 cm^{-1} 处的特征峰, 如图 9 所示, 其中插图 of 苯并(k)荧蒽在 664 cm^{-1} 处的特征峰放大 2 倍的光谱图。对苯并(k)荧蒽进行定量分析, 苯并(k)荧蒽位于 548 cm^{-1} 和 664 cm^{-1} 处的特征峰强度与浓度间的关系曲线如图 10 所示, 在低浓度范围内 (低于 $2 \times 10^{-8}\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), 对其特征峰强度与浓度间的关系进行线性拟合, 发现线性相关性较好, 其拟合方程及线性相关系数见表 2。根据 (1) 式对苯并(k)荧蒽位于 664 cm^{-1} 的特征峰进行计算, 得到检测限为 $5.9 \times 10^{-10}\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

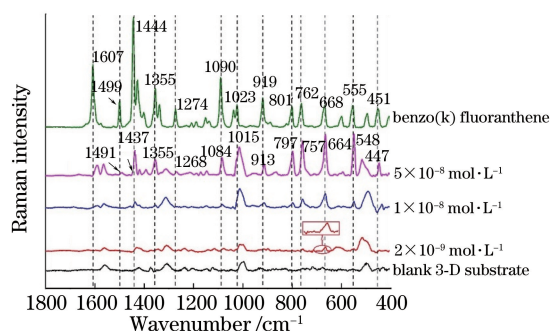


图 9 不同浓度苯并(k)荧蒽溶液 SERS 光谱及苯并(k)荧蒽固体拉曼光谱

Fig. 9 SERS spectra of benzo(k) fluoranthene solutions with different concentrations and Raman spectra of solid benzo(k) fluoranthene

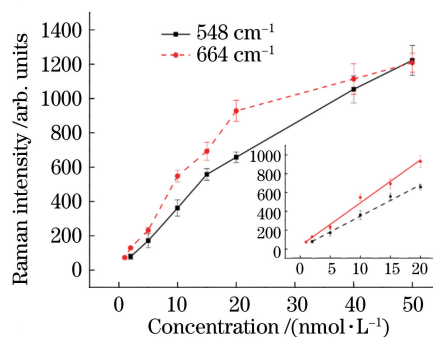


图 10 苯并(k)荧蒽溶液在 548 cm^{-1} 和 664 cm^{-1} 处的拉曼峰强与浓度间的关系曲线

Fig. 10 Relationship between Raman intensity at 548 cm^{-1} and 664 cm^{-1} and concentration of benzo(k) fluoranthene

3.2.4 PAHs 混合液的 SERS 光谱分析

为了进一步研究 PAHs 中各物质之间的相互作用对 SERS 探测的影响, 对浓度均为 $1 \times 10^{-8}\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的芘、菲、苯并(k)荧蒽三种物质的标准溶液及该三种 PAHs 混合液 (各物质浓度均为 $1 \times 10^{-8}\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 进行了探测, 其光

表 1 菲、芘、苯并(k)荧蒹主要拉曼峰位的归属

Table 1 Main Raman peak positions of phenanthrene, pyrene, and benzo(k) fluoranthene

PAH	Raman band /cm ⁻¹	Mode
Phenanthrene	406	C—C—C bending
	544	C—C—C bending
	707	C—C—C bending
	1035	C—C stretching, H—C—C bending
	1200	C—C stretching, H—C—C bending
	1240	H—C—C bending
	1351	C—C stretching, H—C—C bending
Pyrene	1432	C—C stretching, H—C—C bending
	406	C—C—C bending
	590	C—C—C bending
	1060	C—C stretching, C—H rocking
	1237	C—C stretching
Benzo(k) fluoranthene	1400	C—C stretching
	548	C—C—C bending
	664	C—C—C bending
	757	C—C—C bending
	1084	C—C stretching
	1355	C—C stretching, C—H rocking
	1437	C—C stretching

表 2 低浓度范围内菲、芘、苯并(k)荧蒹的拉曼峰强度与浓度间的线性拟合方程及相关系数
Table 2 Linear fitting equations and corresponding coefficients between Raman peak intensity and concentration of phenanthrene, pyrene, benzo(k) fluoranthene in the low concentration range

PAH	Raman band/cm ⁻¹	Regression equation	Correlation coefficient
Phenanthrene	707	$I = 37.06C + 3.15$	0.995
	1351	$I = 32.20C - 25.89$	0.994
Pyrene	590	$I = 144.29C + 40.76$	0.992
	1237	$I = 65.88C + 61.95$	0.988
Benzo(k) fluoranthene	548	$I = 33.45C + 14.08$	0.992
	664	$I = 45.70C + 33.38$	0.982

谱图如图 11 所示。可以看出,在浓度均为 $1 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的菲、芘、苯并(k)荧蒹三种物质混合液中,虽然 406, 548, 1233, 1355, 1437, 1608 cm^{-1} 左右处的特征峰有重叠,但这三种物质均能被识别。从图 11 还可以看出,相比于芘、菲、苯并(k)荧蒹各单品的标准溶液,混合溶液中各物质的特征峰皆有所下降,这是由各物质间的相互竞争吸附引起的。因此要实现 PAHs 混合液的定量检测,需要更精确的定量分析方法。

菲和芘的检测限分别为 $9.0 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $2.3 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 相比于文献[10],这两种多环芳烃的检测限约有三个数量级的提高,这表明就增强效果而言,除了 GMA-EDMA 的三维骨架可以改善增强效果,pH 值的作用也是至关重要的。

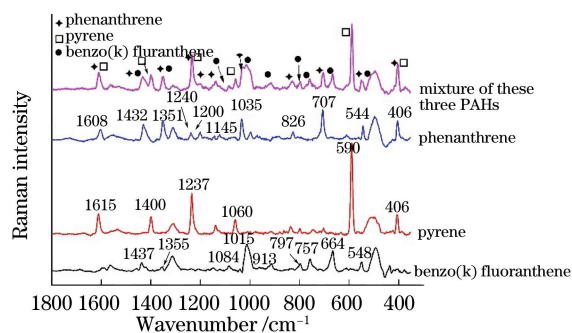


图 11 浓度均为 $1 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的苯并(k)荧蒹、芘、菲以及该三种物质的混合溶液的 SERS 光谱
Fig. 11 SERS spectra of benzo(k) fluoranthene, pyrene, phenanthrene with same concentration of $1 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ and mixture of these three substances

4 结 论

使用便携式拉曼光谱仪,在 785 nm 近红外激发条件下,以 GMA-EDMA 多孔材料为三维骨架,结合可紧密络合大量 PAHs 分子的 pH=13 的金纳米颗粒,形成了高灵敏度三维 SERS 活性基底,进而实现了水中痕量菲、芘、苯并(k)荧蒽的 SERS 光谱探测。使用该三维 SERS 基底,样品添加时间仅需 2 min,方便快捷,相较于仅用参数优化的金溶胶体系作为 SERS 基底,信号增强幅度近一个数量级,且在同一 SERS 基底上,探测相对标准偏差在 4.78%~9.27%之间,不同基底间的 RSD 为 2.05%,具有良好的重复性。同时,应用该三维 SERS 活性基底对菲、芘、苯并(k)荧蒽进行了定量分析,在低浓度范围内,其特征峰强度与浓度之间具有较好的线性关系,得到它们的检测限分别为 9.0×10^{-10} , 2.3×10^{-10} , $5.9 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。研究表明,基于 GMA-EDMA 多孔材料的三维 SERS 基底,能够实现水中 PAHs 的高灵敏度快速探测,为环境中 PAHs 的实时、现场检测提供了参考。

参 考 文 献

- [1] Burchiel S W, Luster M I. Signaling by environmental polycyclic aromatic hydrocarbons in human lymphocytes[J]. *Clinical Immunology*, 2001, 98(1): 2-10.
- [2] Yuan Y Y, Wang S T, Wang Y T, *et al.* Denoising of polycyclic aromatic hydrocarbons spectra based on EMD and mathematical morphology[J]. *Acta Optica Sinica*, 2017, 37(6): 0630001.
苑媛媛, 王书涛, 王玉田, 等. 基于 EMD 和数学形态学的多环芳烃光谱去噪[J]. *光学学报*, 2017, 37(6): 0630001.
- [3] Fang X Q, Peng Y K, Li Y Y, *et al.* Rapid and quantitative detection method of sodium benzoate in carbonated beverage based on surface-enhanced Raman spectroscopy[J]. *Acta Optica Sinica*, 2017, 37(9): 0930001.
房晓倩, 彭彦昆, 李永玉, 等. 基于表面增强拉曼光谱快速定量检测碳酸饮料中苯甲酸钠的方法[J]. *光学学报*, 2017, 37(9): 0930001.
- [4] Gratz L D, Bagley S T, Leddy D G, *et al.* Interlaboratory comparison of HPLC-fluorescence detection and GC/MS: Analysis of PAH compounds present in diesel exhaust[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2000, 74(1/2): 37-46.
- [5] Fleischmann M, Hendra P J, McQuillan A J. Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode[J]. *Chemical Physics Letters*, 1974, 26(2): 163-166.
- [6] Kwon Y H, Kolomijeca A, Sowoidnich K, *et al.* High sensitivity calixarene SERS substrates for the continuous *in-situ* detection of PAHs in seawater[J]. *Proceedings of SPIE*, 2011, 8024: 80240E.
- [7] Shi X F, Liu S, Han X H, *et al.* High-sensitivity surface-enhanced Raman scattering (SERS) substrate based on a gold colloid solution with a pH change for detection of trace-level polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous solution[J]. *Applied Spectroscopy*, 2015, 69(5): 574-579.
- [8] Ma J, Kong D D, Han X H, *et al.* Detection of antibiotics in water using silver colloid films as substrate of surface-enhanced Raman scattering[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2013, 33(10): 2688-2693.
马君, 孔德地, 韩晓红, 等. 应用银溶胶膜探测水中抗生素的表面增强拉曼光谱研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2013, 33(10): 2688-2693.
- [9] Shi X F, Meng C, Ma L Z, *et al.* Detection of high molecular weight polycyclic aromatic hydrocarbons in mixed colloid solution of spherical Au and urchin-like Au-Ag alloy with surfaced-enhanced Raman scattering[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2016, 36(7): 2128-2133.
史晓凤, 孟辰, 马丽珍, 等. 应用球形和海胆状金混合 SERS 基底检测高环多环芳烃[J]. *光谱学与光谱分析*, 2016, 36(7): 2128-2133.
- [10] Li Q Q, Du Y P, Xu Y, *et al.* Rapid and sensitive detection of pesticides by surface-enhanced Raman spectroscopy technique based on glycidyl methacrylate-ethylene dimethacrylate (GMA-EDMA) porous material[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2013, 24(4): 332-334.
- [11] Lee A, Dubinsky S, Tumarkin E, *et al.* Multifunctional hybrid polymer-based porous materials[J]. *Advanced Functional Materials*, 2011, 21(11): 1959-1969.
- [12] Wang X, Hao W M, Zhang H, *et al.* Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in water with gold nanoparticles decorated hydrophobic porous polymer as surface-enhanced Raman spectroscopy substrate [J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular & Biomolecular Spectroscopy*, 2015, 139: 214-221.
- [13] Frens G. Controlled nucleation for the regulation of the particle size in monodisperse gold suspensions [J]. *Nature Physical Science*, 1973, 241: 20-22.
- [14] Ma J, Liu S, Shi X F, *et al.* Detection and analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons using surfaced-enhanced Raman spectroscopy[J]. *Spectroscopy and*

- Spectral Analysis, 2012, 32(9): 2452-2457.
- 马君, 刘澍, 史晓凤, 等. 多环芳烃的表面增强拉曼光谱探测与分析[J]. 光谱学与光谱分析, 2012, 32(9): 2452-2457.
- [15] Svec F, Fréchet J M J. Continuous rods of macroporous polymer as high-performance liquid chromatography separation media[J]. Analytical Chemistry, 1992, 64(7): 820-822.
- [16] Wei Y L. Manufacture and applications of new ion-exchange chromatography[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2004: 20.
魏远隆. 新型离子交换色谱固定相的制备及应用[D]. 南京: 南京理工大学, 2004: 20.
- [17] Gritti F, Piatkowski W, Guiochon G. Study of the mass transfer kinetics in a monolithic column [J]. Journal of Chromatography A, 2003, 983(1): 51-71.
- [18] Lin X M, Cui Y, Xu Y H, *et al.* Surface-enhanced Raman spectroscopy: Substrate-related issues[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2009, 394(7): 1729-1745.
- [19] Panicker C Y, Varghese H T, Ushakumari L, *et al.* Concentration and pH dependent SERS spectra of sulfanilic acid sodium salt on colloidal silver particles [J]. Journal of Raman Spectroscopy, 2010, 41(9): 944-951.
- [20] Li D F, Cao B, Yang G, *et al.* Effect of pH value in silver colloids system on surface-enhanced Raman scattering spectroscopy of crystal violet[J]. The Journal of Light Scattering, 2009, 2: 132-135.
- 李东飞, 曹彪, 杨光, 等. 银胶溶液 pH 值对结晶紫的表面增强拉曼光谱增强效果的影响[J]. 光散射学报, 2009, 2: 132-135.
- [21] Martin J M L, El-Yazal J, François J P. Structure and vibrational spectrum of some polycyclic aromatic compounds studied by density functional theory. 1. Naphthalene, azulene, phenanthrene, and anthracene[J]. The Journal of Physical Chemistry, 1996, 100(38): 15358-15367.
- [22] Costa J C S, Sant'Ana A C, Corio P, *et al.* Chemical analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons by surface-enhanced Raman spectroscopy[J]. Talanta, 2006, 70(5): 1011-1016.
- [23] Du J J, Jing C Y. Preparation of thiol modified Fe₃O₄@Ag magnetic SERS probe for PAHs detection and identification[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2011, 115(36): 17829-17835.
- [24] Frank O, Jehlička J, Edwards H G M. Raman spectroscopy as tool for the characterization of thiopolyaromatic hydrocarbons in organic minerals [J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2007, 68(4): 1065-1069.
- [25] Maddams W F, Royaud I A M. The characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons by Raman spectroscopy[J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy, 1990, 46(2): 309-314.