

基于金属有机框架材料复合基底表面增强拉曼光谱 测定水中的戊二醛

徐阳¹, 雷蕾², 严军^{1*}, 陈裕雲¹, 谭学才¹, 刘玉乾¹, 王齐³

1. 广西民族大学化学化工学院, 广西高校食品安全与药物分析化学重点实验室, 广西林产化学与工程重点实验室, 广西南宁 530006
2. 横县综合检验检测中心, 广西横县 530300
3. 昆明理工大学材料科学与工程学院, 云南昆明 615000

摘要 戊二醛在精细化工中的使用, 导致大量戊二醛产品如鞣革剂、消毒剂、蛋白质交联剂、组织固化剂等被排放到水体中, 对水体生物及生态环境造成严重污染, 对整个生态系统带来危害, 因此开发对戊二醛快速简易的检测技术至关重要。表面增强拉曼光谱法(SERS)是一种基于待测物分子对光的散射效应而建立起来的定量检测技术, 具有灵敏度高, 所需样品量少, 水干扰小等优势, 功能强大, 被广泛应用于分析检测领域中。目前尚未见文献报道基于 SERS 技术用于定量检测环境水体中戊二醛的案例。基于金纳米粒子(AuNPs)的局域表面等离子体共振效应、金属有机框架材料 MIL-101(Cr)的富集能力以及对氨基苯硫酚(PATP)与戊二醛之间的席夫碱反应, 基于 Au@MIL-101/PATP 复合材料建立了一种检测水中戊二醛的表面增强拉曼光谱分析方法。通过溶液浸渍法制备 Au@MIL-101 材料, 再利用 Au-S 共价键作用将 PATP 修饰到 AuNPs 表面得到 Au@MIL-101/PATP 复合基底。利用透射电镜(TEM)、能量色散 X 射线光谱(EDS)、X 射线衍射(XRD)、X 射线光电子能谱(XPS)和拉曼光谱等方法对基底材料进行表征。论文研究了 MIL-101(Cr)中 AuNPs 的密度对拉曼增强效果的影响, 氯金酸浓度为 $0.6 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时增强效果最好。戊二醛与 PATP 的席夫碱反应产物在 1621 cm^{-1} 处产生 C=N 特征峰, 戊二醛浓度与 I_{1078}/I_{1621} 信号比值在 $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内具有良好的线性, 检出限(LOD)为 $3.5 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。实际样品分析结果表明, 自来水和河水水样中戊二醛的加标回收率分别为 $91.4\% \sim 111.8\%$, $89.8\% \sim 114.2\%$, 相对标准偏差分别为 $5.2\% \sim 14.5\%$, $8.6\% \sim 13.4\%$ 。本方法具有操作简单、分析时间短、绿色等优点, 为检测水中的痕量戊二醛提供了新思路。

关键词 表面增强拉曼光谱; MIL-101(Cr); 戊二醛; 席夫碱反应

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2022)01-0115-09

引言

戊二醛(glutaraldehyde, GA)可通过烷基化反应使菌体蛋白质变性, 是一种被广泛应用的新型消毒剂, 常用于医用或水体消毒、食品加工等领域。GA 水溶液经废水排放到环境中, 对水生生物具有急性毒性, 并产生长期影响, 同时给人类及其他动物的健康带来隐患。我国 GB 5749—2006《生活饮用水卫生标准》明确规定生活饮用水中的戊二醛的检出

量不可超过 $0.07 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ [1]。目前, 已报道的戊二醛检测方法有高效液相色谱[2]、气相色谱[3]、气相色谱-质谱法[4-6]、液相色谱-质谱法[7]、荧光光谱法[8-9]等。例如, Kang [4-5] 通过柱前衍生建立了戊二醛的气相色谱-质谱法(GC-MS)检测方法; Miao [9] 通过合成带有侧链质子化伯氨基(PPE-NH³⁺)的荧光聚苯乙炔, 建立了测定戊二醛的荧光猝灭法, 检出限为 $4.9 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; Filenko [8] 使用胺化改性二氧化硅纳米粒子与乙二胺荧光素硫代氨基甲酸酯(EDF)和戊二醛形成三明治结构, 通过荧光法测定了消毒剂中戊二醛。色谱法需要

收稿日期: 2020-12-14, 修订日期: 2021-03-02

基金项目: 国家自然科学基金项目(21565006), 广西民族大学研究生科研创新项目(gxun-chxzs2019020), 广西科技基地和人才专项(桂科AD18126005)资助

作者简介: 徐阳, 女, 1997年生, 广西民族大学化学化工学院硕士研究生 e-mail: xuyang199693@163.com

* 通讯作者 e-mail: yanjun03@163.com

衍生、萃取、解吸、分离等复杂的处理程序, 荧光法探针结构复杂, 合成路线长, 合成困难。迫切需要开发新的分析方法, 以满足水性环境中痕量 GA 的检测需求。

表面增强拉曼光谱(surface enhanced Raman spectroscopy, SERS)因其灵敏度高、光谱信息丰富等特点, 在分析检测中表现出了巨大的潜力。局域表面等离子体共振效应使贵金属“热点”范围内的分子产生强的 SERS 信号, 即电磁增强, 在表面增强拉曼中占主导作用, 化学增强则是通过基底与分子发生电荷转移^[10]引起的信号增强。目前, 贵金属纳米粒子在表面增强拉曼光谱领域已经得到了广泛的研究与应用^[11], 然而贵金属纳米材料由于其易聚合不稳定, 且对溶液 pH 极度敏感等缺点限制了其在 SERS 中的应用。由于某些小分子的拉曼散射截面极低, 导致拉曼散射效应很弱, 也难以获得较高的灵敏度。因此, 将金纳米粒子与其他功能材料(半导体^[12]、碳材料^[13]、金属有机框架^[14]等)相结合制备得到复合基底材料, 可克服贵金属纳米粒子易团聚的缺点, 并充分利用复合基底的富集、化学增强、衍生化等功能, 可有效提高 SERS 的分析性能并扩展其应用范围。MOFs 材料超高的比表面积、强的热稳定性和与沸石相似的永久性纳米级空腔, 可以附着并稳定大量的贵金属颗粒, 极大地改善了 SERS 增强基底的稳定性^[15-16]。同时, MOFs 多孔材料的特殊孔道结构赋予了 SERS 基底较强的吸附作用, 促使检测物分子被吸附在贵金属表面, 从而得到较好的电磁增强效果^[14, 17-18]。

本研究采用溶液浸渍法在 MIL-101(Cr) 内部还原生成 AuNPs, 并将拉曼活性探针分子 PATP 修饰到 Au@MIL-101 中的金纳米颗粒表面, 得到 Au@MIL-101/PATP 复合 SERS 基底。该基底具有两个功能: (1) 利用 MIL-101(Cr) 的高比表面积和多孔性实现对待测物戊二醛的富集; (2) 利用 PATP 与戊二醛的席夫碱衍生化反应将戊二醛选择性吸附到金纳米颗粒的局域表面等离子体共振电场, 产生拉曼增强信号。基于 Au@MIL-101/PATP 复合基底建立的戊二醛 SERS 测定方法具有灵敏度高、分析时间短、操作简单等优势。图 1 为 Au@MIL-101/PATP 检测戊二醛的示意图及席夫碱反应式。

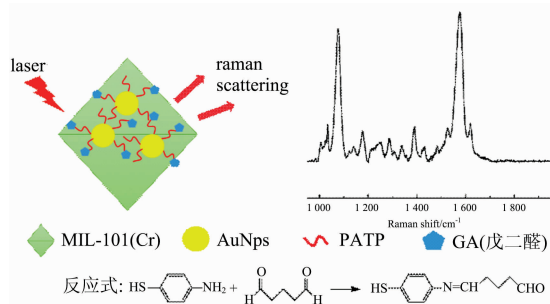


图 1 Au@MIL-101/PATP 检测戊二醛示意图

Fig. 1 Schematic diagram of Au@MIL-101/PATP detecting glutaraldehyde

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

UV-2100 双光束紫外可见分光光度计(北京北分瑞利); FEI Talos F200X 透射电镜(美国赛默飞世尔科技公司); K-Alpha X 射线光电子能谱仪(美国赛默飞世尔科技公司); in-Via 激光共聚焦显微拉曼光谱仪(英国雷尼绍公司); H1850R 台式高速冷冻离心机(中国湘仪离心机仪器有限公司); D8 ADVANCE X 射线单晶衍射仪(美国布鲁克公司)。

四水合氯金酸($\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)、对苯二甲酸(PTA)、硝酸铬($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)、氢氟酸(HF)、柠檬酸钠、对氨基苯硫酚(PATP)、戊二醛水溶液(GA)、冰乙酸($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$)等均为分析纯(上海麦克林公司)。超纯水为 Milli-Q Reference 超纯水仪(美国 Millipore 公司)制备。自来水为南宁地区家庭用自来水, 河水采自广西合浦洪潮水库地表水。

1.2 方法

1.2.1 Au@MIL-101/PATP 的制备

首先采用 Férey^[19]的方法合成 MOFs 材料。MIL-101(Cr)经洗涤活化后, 参照 Hu 等^[20]报道的方法, 采用溶液浸渍法以柠檬酸钠还原氯金酸制备 Au@MIL-101。称取 50 mg MIL-101(Cr), 超声分散于 30 mL 氯金酸水溶液中, 并在 45 °C 油浴下磁力搅拌 2.5 h, 然后加热至沸腾, 在快速搅拌的条件下注入 220 μL 的柠檬酸钠溶液, 保持沸腾状态, 持续搅拌 40 min。冷却后, 经离心分离(3 000 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$, 3 min), 用超纯水洗 3 次, 干燥得到 Au@MIL-101。将 10 mg 的 Au@MIL-101 分散在 5 mL $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 PATP 乙醇溶液中, 孵育 1 h。洗涤并离心收集 Au@MIL-101/PATP, 分散于 1 mL 水中, 基底浓度为 10 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

1.2.2 SERS 检测

移取 30 μL Au@MIL-101/PATP 悬浮液, 加入 2 μL 乙酸, 加入 40 μL 的戊二醛溶液, 50 °C 水浴反应 0.5 h, 取 3 μL 混合液置于玻璃片上, 室温干燥后, 检测拉曼信号。激发光波长为 785 nm(功率为 0.1%), 曝光时间为 1 s, 累积三次, 50 倍长焦聚焦观察。

2 结果与讨论

2.1 Au@MIL-101/PATP 复合基底的制备与表征

采用柠檬酸钠还原法在 MIL-101(Cr) 内部原位还原生成 AuNPs, 得到 Au@MIL-101 复合材料。图 2 为不同氯金酸浓度制得的 Au@MIL-101 紫外吸收光谱图, 左上插图材料溶液颜色的变化。可以看出, 随着氯金酸逐渐被还原, 溶液颜色由淡绿色变为红棕色, 纯 MIL-101(Cr) 并无紫外吸收峰, 但随氯金酸含量的增加, 在约 580 nm 处出现新的吸收峰, 且峰强度逐渐增强, 峰形变宽, 这是由于 AuNPs 的等离子体共振吸收和不均匀的形状导致。

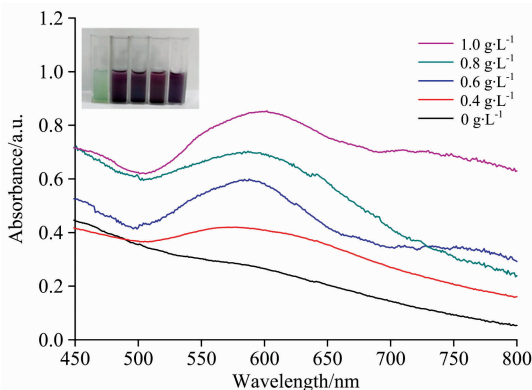


图 2 不同氯金酸浓度的 Au@MIL-101 的紫外-可见光吸收光谱图, 插图为材料溶液颜色的变化

Fig. 2 The UV-Vis absorption spectra of Au@MIL-101 with different concentrations of chlorogenic acid. Inset shows the color change of material solutions

透射电镜结果分别如图 3(A—F)所示, 样品晶体形貌呈正八面体, 尺寸约为 $1 \mu\text{m}$, 在氯金酸经柠檬酸钠还原到 MIL-101(Cr) 内部生成 AuNPs 后, Au@MIL-101 晶体形貌保留较好。通过改变氯金酸的浓度可以调控复合材料中 AuNPs 的数量, 随着氯金酸浓度的增加, AuNPs 在 MIL-101(Cr) 中的密度变大。当氯金酸浓度为 $0.6 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, AuNPs 分布较为均匀, 且密度较为合适, 利于形成多个具有表面等离子体共振效应的“热点”区域。然而, 过量 AuNPs 的形成将导致聚集发生, 且将对材料的多孔结构造成破坏。当氯金酸浓度为 $0.6 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, Au@MIL-101 电子衍射花样[图 3(F)]呈六边形, 与文献一致^[20], 表明 Au@MIL-101 的晶体结构未受破坏。

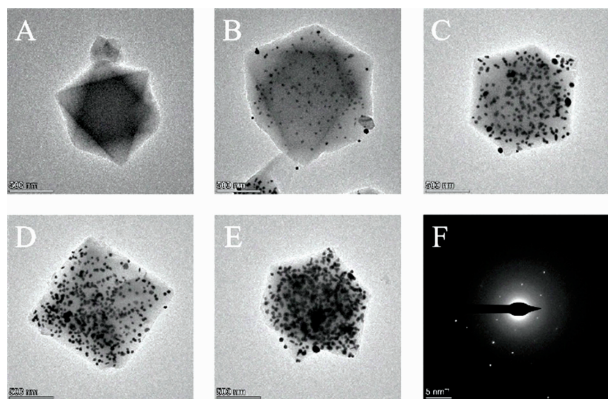


图 3 (A) MIL-101(Cr); (B)—(E) Au@MIL-101 (氯金酸浓度依次为 $0.4, 0.6, 0.8$ 和 $1.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$) 的透射扫描电镜图(TEM); (F) Au@MIL-101 (氯金酸浓度为 $0.6 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$) 中 Au 纳米粒子的选区电子衍射

Fig. 3 Transmission scanning electron microscopy (TEM) of (A) MIL-101; (B)—(E) Au@MIL-101 (The concentration of chloroauric acid is $0.4, 0.6, 0.8, 1.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$); (F) the selected area electron diffraction pattern from the gold nanoparticles in Au@MIL-101

Au@MIL-101 的能量色散 X 射线光谱[图 4(a)]出现 C, O, Cr 和 Au 元素的峰, 证明了 AuNPs 的存在。MIL-101(Cr) 与 Au@MIL-101 的 X 射线衍射图[图 4(b)]显示 MIL-101(Cr) 的衍射峰与 Mercury 模拟的图谱相一致^[19], 证明 MIL-101(Cr) 被成功合成。MIL-101(Cr) 作为 AuNPs 的载体, Au@MIL-101 低角度的主要衍射峰在复合前后基本相同, 并出现 Au 的晶面衍射峰, $38.11^\circ, 44.33^\circ, 64.52^\circ$ 和 77.52° , 分别与 Au(111), Au(200), Au(220), Au(311) 晶面对应^[21], 表明 Au@MIL-101(Cr) 的晶体结构被较好的保留, 且 AuNPs 与 MIL-101(Cr) 复合。图 4(c, d) 是对 Au@MIL-101 与 Au@MIL-101/PATP 的 X 光电子能谱表征分析, 两个材料的 XPS 谱图中都有 C, O, Cr 和 Au 的轨道峰, 而 Au@MIL-101/PATP 的谱图中出现了 N 和 S 的轨道峰, 位于 164.30 eV 的结合能峰归属于 Au@MIL-101/PATP 的 S2p 峰, 说明 PATP 已修饰到 AuNPs 表面。

2.2 Au@MIL-101/PATP 基底优化

图 5 为 PATP、戊二醛、席夫碱(a) 和 Au@MIL-101/PATP(b) 的拉曼谱图。图 5(a) 中 Au@MIL-101/PATP 的 1078 和 1578 cm^{-1} 分别与纯 PATP 的 1094 和 1595 cm^{-1} 峰相对应, 环境的改变使得 PATP 峰位发生了一定的蓝移。Au@MIL-101/PATP 其他峰, 如 $391, 638, 1005, 1140$ 和 1176 cm^{-1} , 均与文献^[17]相一致。相比于 PATP 拉曼谱图, 席夫碱在 1649 cm^{-1} 处出现了新的峰[如图 5(a)所示], 表明 C=N 键形成。

为研究 MIL-101(Cr) 中 AuNPs 密度对 SERS 增强的影响, 分别用 $0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8$ 和 $1.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 氯金酸制备 Au@MIL-101 复合基底, 考察其对 $10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ PATP 在 1078 cm^{-1} 峰的增强效果。由图 6(a) 可见, $0.6 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 氯金酸所制得的 Au@MIL-101 增强性能最好。分析认为低浓度氯金酸制备的材料中 AuNPs 的密度较低, 不能产生密集的等离子体共振局域电场, 而高浓度氯金酸制备的材料在 MIL-101(Cr) 中形成的 AuNPs 过于密集, 损失了 MOFs 独特的孔道空间, 吸附能力下降, PATP 分子难以进入内部大量的“热点”区域, 从而导致增强效果的降低。为考察 PATP 浓度的影响, 我们分别用 $0.01, 0.1$ 和 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ PATP 溶液对 Au@MIL-101 基底进行修饰, PATP 在 1078 cm^{-1} 处的拉曼信号均随着孵育时间增加而逐渐升高[图 6(b)], 并在 1 h 后趋于稳定, 其中 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ PATP 具有最好的增强效果。

2.3 Au@MIL-101/PATP 的富集与衍生功能

图 7 是以 Au@MIL-101/PATP, Au-PATP 与 Au@MIL-101 为基底检测 $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 戊二醛的拉曼光谱。Au@MIL-101/PATP 基底通过席夫碱反应将戊二醛捕获到 AuNPs 附近, 经表面等离子体共振增强, 光谱在 1621 cm^{-1} 处出现明显的席夫碱 C=N 特征峰, 而 Au-PATP 除了少数较弱的 PATP 的特征峰, 没有检测到席夫碱的信号。这是由于 AuNPs 在酸性条件下过度聚集, 导致 AuNPs 表面的 PATP 无法与戊二醛进行反应, 也表明裸 AuNPs 对戊二醛分子吸附力较弱, 跟 Au@MIL-101/PATP 相比, 裸 AuNPs 的吸附能力几乎为零。将 Au@MIL-101 作为 SERS 基底在

相同的条件下检测戊二醛，戊二醛在 Au@MIL-101/PATP 基底上可得到席夫碱衍生产物的信号，但在 Au@MIL-101 基底上未检测到拉曼增强信号。这是因为戊二醛的散射截面极小，难以直接检测其拉曼信号，但是可以通过检测其衍生产物从而实现对其间接检测。

2.4 实验条件的优化

实验以 $1\ 078\ \text{cm}^{-1}$ 处峰强与 $1\ 621\ \text{cm}^{-1}$ 处峰强比值 ($I_{1\ 078}/I_{1\ 621}$) 对戊二醛进行定量分析，考察了反应温度、体积比、反应时间、催化条件等因素的影响。如图 8(a) 和 (b) 所示，在室温和 $40\ ^\circ\text{C}$ 下，席夫碱反应缓慢，特征峰无明显信号，在 $50\ ^\circ\text{C}$ 时，席夫碱特征峰 $1\ 621\ \text{cm}^{-1}$ 处出现明显的拉曼

峰，说明在此温度下，席夫碱反应可以有效地进行。随着温度的升高，相对强度值 ($I_{1\ 078}/I_{1\ 621}$) 变化不大，为保证反应条件的温和性，采用 $50\ ^\circ\text{C}$ 为反应温度。

图 8(c) 显示，拉曼信号随着戊二醛体积增大呈现出先增强后降低的趋势，并在 Au@MIL-101/PATP 和戊二醛体积比为 3 : 4 时达到极值。这是因为当戊二醛用量不足时，PATP 未被完全反应，故随着戊二醛用量的增大信号逐渐增强，而过量的戊二醛与基底混合后，生成的席夫碱总量恒定，但总体积的增大将使得席夫碱浓度降低，从而降低拉曼信号的强度。

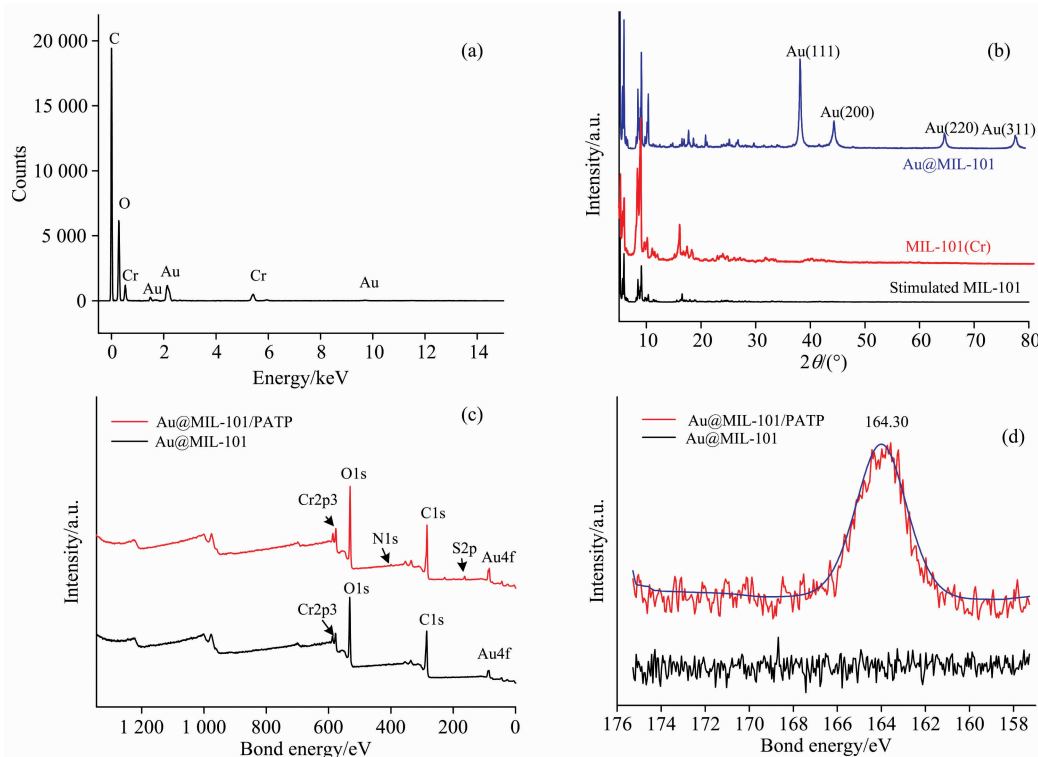


图 4 (a) Au@MIL-101 的 X 射线能量色散谱图 (EDS); (b) MIL-101(Cr) 和 Au@MIL-101 的粉末 X 射线衍射图; (c) Au@MIL-101 与 Au@MIL-101/PATP 的 X 射线光电子能谱; (d) S 元素结合能峰

Fig. 4 (a) X-ray energy dispersive spectroscopy (EDS) of Au@MIL-101; (b) Powder X-ray diffraction pattern of MIL-101(Cr) and Au@MIL-101; (c) X-ray photoelectron spectroscopy of Au@MIL-101 and Au@MIL-101/PATP; (d) Binding energy peak of S

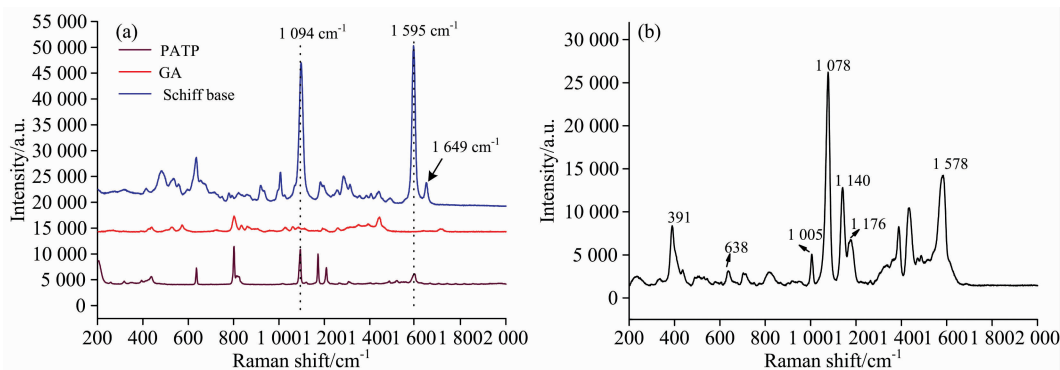


图 5 (a) PATP、戊二醛和席夫碱的拉曼光谱图; (b) Au@MIL-101/PATP 的拉曼光谱图

Fig. 5 (a) Raman spectra of PATP, glutaraldehyde and Schiff base; (b) Raman spectra of PATP and Au@MIL-101/PATP

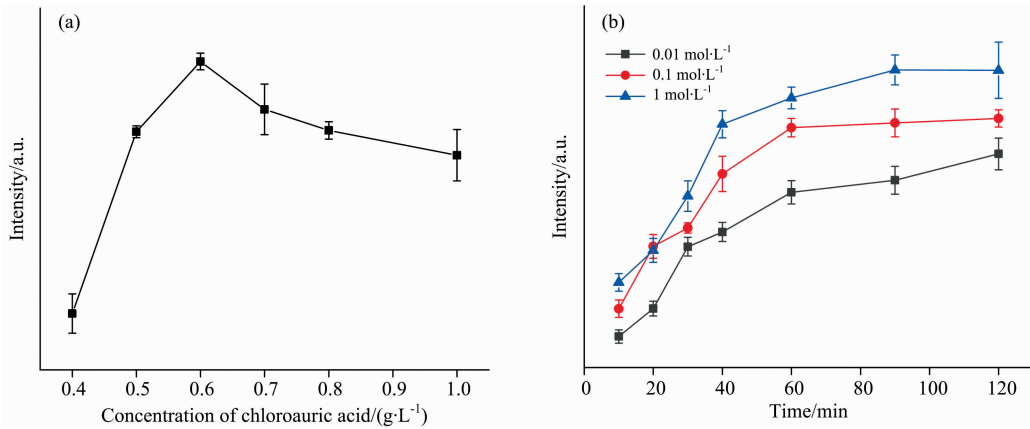


图 6 (a) 不同浓度(0.4, 0.5, 0.7, 0.8, 1.0 g · L⁻¹)氯金酸及 (b) 不同浓度(0.01, 0.1, 1 mmol · L⁻¹) PATP 对增强效果的影响

Fig. 6 (a) Effects of different concentrations (0.4, 0.5, 0.7, 0.8, 1.0 g · L⁻¹) of chloroauric acid and (b) different concentrations (0.01, 0.1, 1 mmol · L⁻¹) of PATP on the enhancement effect

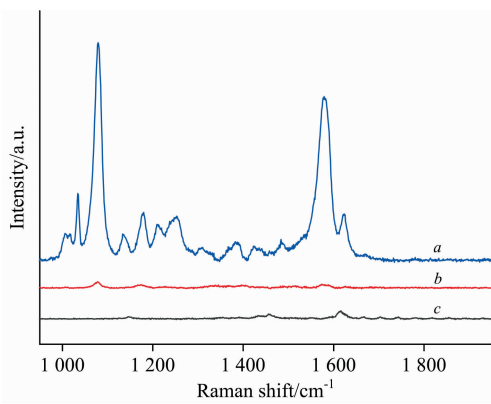


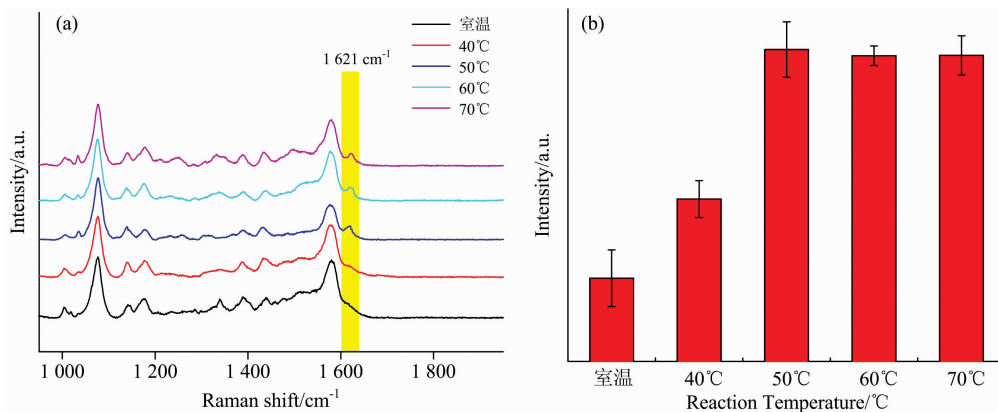
图 7 10⁻⁴ mol · L⁻¹ 戊二醛在 (a) Au@MIL-101/PATP, (b) Au-PATP 和 (c) Au@MIL-101 上的拉曼光谱

Fig. 7 Raman spectra of 10⁻⁴ mol · L⁻¹ glutaraldehyde on (a) Au@MIL-101/PATP, (b) Au-PATP and (c) Au@MIL-101

席夫碱反应一般需要酸的催化, 由于氨基的碱性较弱, 提供弱酸性环境来活化醛基, 加强醛基的正电性, 有利于反应的进行。本实验在反应中加入乙酸以促进反应的快速进行。相比于在无乙酸条件下, 乙酸催化对席夫碱反应的反应速率及拉曼信号有明显影响[图 8(d)], 并且席夫碱的 SERS 信号随反应时间的增加而增加, 在 30 min 后信号逐渐稳定。当反应时间超过 30 min 后, 拉曼信号不再有明显的变化, 表明反应达到平衡状态。

2.5 基底的均一性、稳定性、重复性、选择性

在 Au@MIL-101/PATP 基底随机取 15 个点并记录 SERS 光谱, RSD 为 12.0% [图 9(a)], 表明基底有良好的均匀性。将基底室温保存 30 d 后, 进行拉曼检测, 发现其信号强度仍可达到原始值的 78.3%, 表明此基底具有较好的稳定性。在优化条件下, 用 5 个不同批次的复合基底对 10⁻⁵ mol · L⁻¹ 戊二醛样品进行测定[图 9(b)], RSD 等于 6.1%, 说明此基底具有很好的重复性。



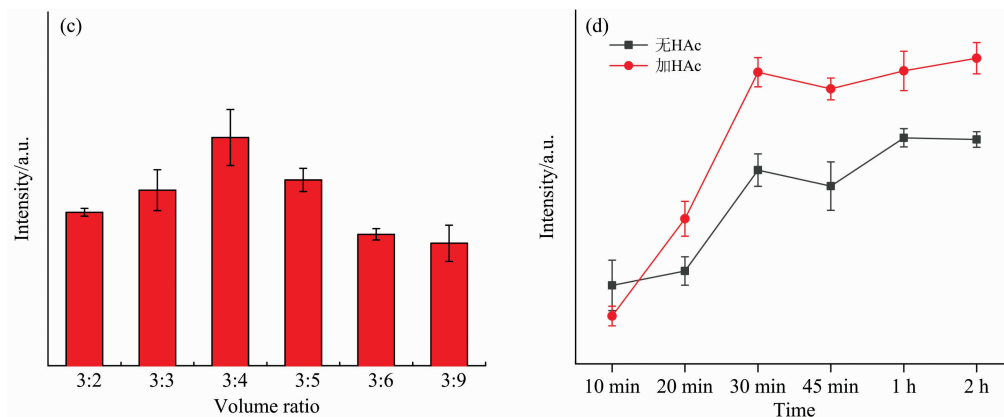


图 8 (a)不同温度下 $10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 戊二醛在复合基底上的 SERS 光谱图; 实验条件对 SERS 强度的影响 (b)温度; (c)基底与戊二醛的体积比; (d)乙酸的催化及反应时间

Fig. 8 (a) SERS spectra of $10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ glutaraldehyde on composite substrate at different temperatures; Effect of experimental conditions on the intensities of SERS signals, including (b) temperature, (c) volume ratio of substrate and glutaraldehyde, (d) Catalysis of glacial acetic acid and reaction time

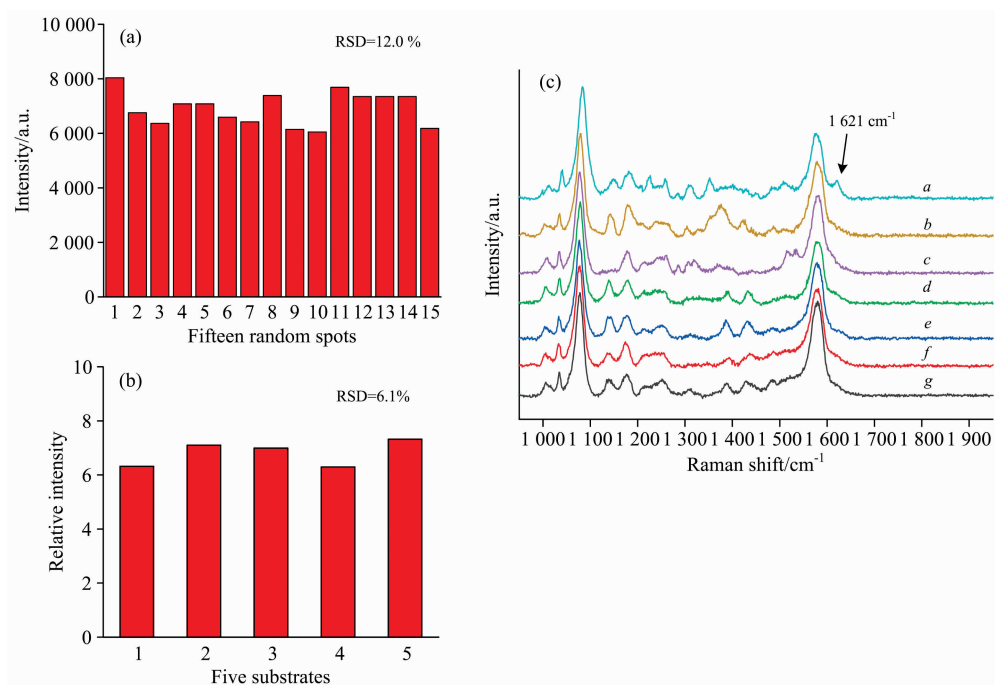


图 9 (a) Au@MIL-101/PATP 信号的均一性; (b)戊二醛在相同条件下不同批次基底上的 SERS 信号; (c)不同醛类在相同实验条件下的拉曼谱图

a—g: 戊二醛, 甲醛, 5-羟甲基糠醛, 乙醛, 乙二醛, 苯甲醛, 丙酮醛

Fig. 9 (a) Uniformity of Au@MIL-101/PATP; (b) SERS detection of glutaraldehyde on different substrates under the same conditions; (c) Raman spectra of different aldehydes under the same test conditions

a—g: glutaraldehyde, formaldehyde, 5-hydroxymethylfurfural, acetaldehyde, glyoxal, benzaldehyde, acetone aldehyde

为了考察不同醛类对测定戊二醛含量的影响, 配制了 $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 甲醛、苯甲醛、乙二醛、乙醛、丙酮醛、5-羟甲基糠醛等不同醛类溶液, 以及 $10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 戊二醛溶液, 按照与戊二醛相同检测条件处理后, 进行 SERS 测定, 结果见图 9(c)。可以看出, 除了戊二醛, 其他所选择的醛类在此测定条件下, 均未出现 C=N 键 1621 cm^{-1} 的特征峰。由此

可见, 在此条件下, 基底对戊二醛是特异性吸附的, 本研究构建的检测体系对戊二醛是具有较好选择性的。

2.6 工作曲线线性范围及检出限

配制系列浓度的标准溶液, 在优化条件下进行衍生化反应和 SERS 测定, 以摩尔浓度为横坐标, 1078 cm^{-1} 峰强与 1621 cm^{-1} 峰强的相对强度 (I_{1078}/I_{1621}) 的平均值 ($n=3$) 为

纵坐标作图, 得到相对强度与戊二醛标准溶液浓度的关系 [图 10(a)]. 不同浓度的戊二醛 SERS 光谱如图 10(b)所示, 随着戊二醛浓度的增加, 席夫碱的 C=N 特征峰($1\ 621\ \text{cm}^{-1}$)逐渐增强, 相对强度与戊二醛标准溶液浓度在 $1 \times$

$10^{-7} \sim 1 \times 10^{-5}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的浓度范围内有较好的线性关系, 标准工作曲线: $Y = -0.661\ 9X + 3.215\ 9$, 相关系数为 $r = 0.990\ 8$, 检出限为 $3.5 \times 10^{-8}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

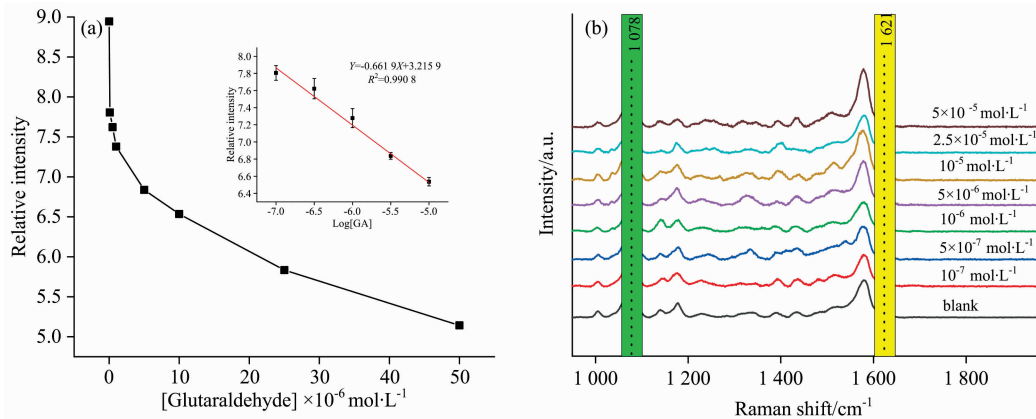


图 10 (a) 戊二醛浓度与特征峰的相对强度之间的关系; (b) 不同浓度戊二醛的 SERS 光谱

Fig. 10 (a) Relationship between the concentration of glutaraldehyde and the relative intensity of characteristic peaks; (b) SERS spectra of glutaraldehyde with different concentrations

2.7 实际环境水样品检测

用实验方法及 SERS 检测条件对南宁地区家用自来水与广西合浦洪潮水库地表水进行分析检测, 通过加标回收实验进行准确度评价。结果见表 1, 自来水和水库地表水均未检

出戊二醛。自来水和地表水中的加标回收率分别为 $91.4\% \sim 111.8\%$, $89.8\% \sim 114.2\%$, 相对标准偏差分别为 $5.2\% \sim 14.5\%$, $8.6\% \sim 13.4\%$ 。

表 1 实际水样中戊二醛检测及 3 个加标水平回收率结果

Table 1 Detection and recoveries of glutaraldehyde in actual water samples at three spiked levels

样品	含量/ $(\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	加标量/ $(\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	测定值/ $(\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	回收率/%	RSD/%
自来水	N. D.	0.5	0.46 ± 0.024	91.4	5.2
		1	0.98 ± 0.14	98.6	14.5
		2	2.2 ± 0.19	111.8	8.7
水库地表水	N. D.	0.5	0.48 ± 0.06	89.8	12.7
		1	1.1 ± 0.15	114.2	13.4
		2	2.1 ± 0.18	105.1	8.6

注: N. D. 表示未检出

3 结 论

迄今, 痕量戊二醛检测的研究相对较少, 利用表面增强拉曼光谱定量检测痕量戊二醛尚未见报道。研究中针对戊二醛分子拉曼散射截面小, 拉曼信号弱, 难以直接检测的困难, 利用醛基与氨基的特异性席夫碱反应特性, 设计了集富

集与衍生功能为一体的 Au@MIL-101/PATP 复合基底, 所建立的方法具有样品前处理简单、灵敏度高、操作容易、样品用量少、选择性好、绿色环保等优点, 在实际样品分析中的回收率结果令人满意, 说明本方法能较好的满足水中痕量戊二醛含量的测定需求。提供了一种小分子的 SERS 检测策略, 扩大了 SERS 的检测范围, 为后期利用 SERS 技术检测醛类小分子提供了参考。

References

- [1] Ministry of Health of the People's Republic of China/Standardization Administration of the People's Republic of China(中华人民共和国卫生部/中国国家标准化管理委员会). GB 5749—2006. National Standard of the People's Republic of China(中华人民共和国国家标准). Standards for Drinking Water Quality(生活饮用水卫生标准), 2006.
- [2] Uchiyama S, Sakamoto H, Ohno A, et al. *Analyst*, 2012, 137(18): 4274.
- [3] YIN Hong-lei, DAI Jin-lan, CHEN Xue-can, et al(尹洪雷, 戴金兰, 陈学灿, 等). *Journal of Inspection and Quarantine(检验检疫学报)*, 2009, 19(1): 65.
- [4] Kang H I, Shin H S. *Analytical Methods*, 2016, 8(15): 3216.
- [5] Kang H I, Shin H S. *Journal of Chromatography A*, 2016, 1448: 115.
- [6] HAN Zhi-yu, ZHAN Wei, JIANG Li-na, et al(韩志宇, 詹 未, 蒋黎娜, 等). *Chinese Journal of Analysis Laboratory(分析实验室)*, 2020, 39(2): 240.
- [7] Kim H J, Shin H S. *Analytica Chimica Acta*, 2011, 702(2): 225.
- [8] Filenko I A, Golodukhina S V, Usol'tseva L O, et al. *Journal of Analytical Chemistry*, 2017, 72(9): 977.
- [9] Miao K, Zhang H, Sun L, et al. *Journal of Materials Chemistry C*, 2017, 5(20): 5010.
- [10] Tong L, Zhu T, Liu Z. *Chemical Society Reviews*, 2011, 40(3): 1296.
- [11] GUO Xiao-ying, QIU Li, ZHANG Jin-jie, et al(郭小莹, 邱 立, 张进杰, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2019, 39(8): 2561.
- [12] Zhao Y, Zhang Q, Ma L, et al. *Nanoscale Advances*, 2020, 2(8): 3460.
- [13] Ding X, Kong L, Wang J, et al. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5(15): 7072.
- [14] Lai H, Shang W, Yun Y, et al. *Microchimica Acta*, 2019, 186(3): 144.
- [15] Howarth A J, Liu Y, Peng L, et al. *Nature Reviews Materials*, 2016, 1(3): 15018.
- [16] Sugikawa K, Nagata S, Furukawa Y, et al. *Chemistry of Materials*, 2013, 25(13): 2565.
- [17] Qiao X, Su B, Liu C, et al. *Advanced Materials*, 2017, 30(5): 1702275.
- [18] Sun H, Cong S, Zheng Z, et al. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, 141(2): 870.
- [19] Férey G, Mellot-Draznieks C, Serre C, et al. *Science*, 2005, 309(5743): 2040.
- [20] Hu Y, Liao J, Wang D, et al. *Analytical Chemistry*, 2014, 86(8): 3955.
- [21] Zhu H, Du M, Zou M, et al. *Dalton Transactions*, 2012, 41(34): 10465.

Determination of Glutaraldehyde in Water by Surface Enhanced Raman Spectroscopy Based on Metal Organic Framework Composite Substrate

XU Yang¹, LEI Lei², YAN Jun^{1*}, CHEN Yu-yun¹, TAN Xue-cai¹, LIU Yu-qian¹, WANG Qi³

1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University for Nationalities, Guangxi Key Laboratory of Food Safety and Pharmaceutical Analytical Chemistry, Guangxi Key Laboratory of Forestry Chemistry and Engineering, Nanning 530006, China

2. Hengxian Comprehensive Inspection and Testing Center, Hengxian 530300, China

3. College of Material Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650000, China

Abstract The use of glutaraldehyde in the fine chemical industry has resulted in a large number of glutaraldehyde products such as tanners, disinfectants, protein cross linkers, and tissue curing agents being discharged into water bodies, causing serious pollution to aquatic organisms and the eco environment and harm to the whole ecosystem. Therefore, it is essential to develop a rapid and simple detection technique for glutaraldehyde. Surface enhanced Raman spectroscopy (SERS), an established quantitative detection technique based on the scattering effect of light by the molecules to be measured, offers several advantages such as high sensitivity, low amount of sample required, and small water interference, which is highly functional and widely used in the field of analytical detection. The literature has reported no case for the quantitative detection of glutaraldehyde in environmental water bodies based on SERS technology. A surface-enhanced Raman spectroscopy method determining glutaraldehyde in water was developed based on the local surface plasmon resonance effect of gold nanoparticles, the enrichment and concentration of MIL-101(Cr), and the Schiff base reaction between PATP and glutaraldehyde. Au@MIL-101 was prepared

by solution immersion method, and then the Au@MIL-101/PATP composite SERS substrate was obtained by modifying PATP on the surface of gold nanoparticles through the Au-S covalent bond. The substrate material is characterized by transmission electron microscope (TEM), energy dispersive spectroscopy (EDS), X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and Raman spectroscopy. The effect of the density of Au nanoparticles in the composite substrate on the Raman enhancement effect was studied. The Au@MIL-101 material with chloroauric acid concentration at $0.6 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ has the best enhancement effect. The Schiff base reaction between GA and PATP produces a characteristic peak of $\text{C}=\text{N}$ at 1621 cm^{-1} . Good linearity between the ratio value of I_{1078} to I_{1621} and GA concentration was obtained in the range of $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ with the detection limit of $3.5 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. This method is applied to detect glutaraldehyde in river water and tap water. The recovery rates of standard addition in tap water and river water were $91.4\% \sim 111.8\%$, $89.8\% \sim 114.2\%$, and the relative standard deviations were $5.2\% \sim 14.5\%$, $8.6\% \sim 13.4\%$, respectively. This method has the advantages of simplicity, rapidity, and environmentally friendly, which provides a new way for detecting trace glutaraldehyde in water.

Keywords Surface enhanced Raman spectroscopy; MIL-101(Cr); Glutaraldehyde; Schiff base reaction

(Received Dec. 14, 2020; accepted Mar. 2, 2021)

* Corresponding author