

基于表面增强拉曼光谱技术的海洋污染物 多氯联苯吸附特性分析

宋洪艳, 赵航, 严霞, 史晓凤, 马君*

中国海洋大学光学光电子实验室, 山东 青岛 266100

摘要 海洋中多氯联苯污染监测受到广泛关注, 采用表面增强拉曼光谱(SERS)和密度泛函理论(DFT)方法探究四种代表性的多氯联苯(PCB15, PCB28, PCB47 和 PCB77)的拉曼光谱差异以及在金纳米表面的吸附特性, 并对比了物质吸附特性差异对各自 SERS 定量检测的影响规律。首先, 计算了多氯联苯的拉曼光谱和振动模式贡献, 并与实测结果进行对比归属拉曼峰位。然后, 构建了 PCBs-Au 吸附体系并计算其结合能、吸附前后分子空间结构变化来预测分子在金基底上的吸附特性。最后, 以金溶胶为 SERS 增强基底对四种物质进行了 SERS 探测, 以此来体现吸附特性对定量分析的影响。结果显示, 计算结果与实测光谱能够较好的吻合, PCBs 分子的共性特征峰包括: 桥键伸缩振动峰($1\ 290\ \text{cm}^{-1}$ 附近), 环呼吸振动峰($1\ 000\ \text{cm}^{-1}$ 附近), 环伸缩振动峰($1\ 590\ \text{cm}^{-1}$ 附近)。Cl 原子的取代位置差异会对拉曼振动产生明显的影响, 最终导致 C—Cl 键和 C—H 键的振动峰复杂化。物质的吸附能力由高到低依次为 PCB15 ($-6.46\ \text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$)、PCB28 ($-3.01\ \text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$)、PCB77 ($-1.95\ \text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$) 和 PCB47 ($-0.31\ \text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$), 取代氯数目增多和 Cl 原子邻位取代会降低结合能, 减少分子在金基底上的吸附形态。桥键邻位取代数目增加导致位阻效应增大, 阻碍分子吸附。吸附特性影响 SERS 定量, 四种物质的 SERS 峰强与浓度呈良好的线性关系。水环境中吸附能力强的分子率先达到饱和状态, 且拥有最低的检出浓度。以上结论为 SERS 技术检测识别海洋环境中多氯联苯和定量分析奠定了一定的理论基础。

关键词 多氯联苯; 表面增强拉曼光谱; 密度泛函理论; 吸附特性; 光谱分析

中图分类号: O433.4 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2022)03-0704-09

引言

多氯联苯(polychlorinated biphenyls, PCBs)是指联苯上的氢被氯取代形成的一类有机化合物, 一度被广泛应用于各种工业领域。PCBs 极难降解, 具有致癌、高脂溶性特点, 容易在海产品中富集, 且能够通过大气和水体长距离迁移, 因此残留在环境中的 PCBs 会对人类健康和整个生态系统构成持续威胁^[1]。所以有必要开发快速监测和定量的检测方法。

目前检测海洋中 PCBs 的传统方法主要有高效液相色谱法和气相色谱-质谱法联用^[2]。样品预处理复杂、实验周期长、成本高等缺点限制了其现场的应用。表面增强拉曼光谱(surface-enhanced Raman spectroscopy, SERS)是一种新兴的

化学分析技术。该方法因其极高的灵敏度、“指纹”特性和受水体影响小等优势在原位探测痕量污染物和结构分析等方面引起了人们的广泛关注^[3-4]。如用 β 环糊精来修饰基底探测 PCBs, 灵敏度可以达到 $10^{-7}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[5]。利用修饰目标物的方法实现间接检测^[6]。

但是对于分子在增强基底上的吸附特性迟迟没有统一的定论。研究人员最常利用密度泛函理论(density functional theory, DFT)研究分子在金属纳米材料表面的吸附特性^[7-8]。如 PCB52 的一侧苯环可以嵌入环糊精的空腔且形成稳定的吸附构型^[9]。DFT 方法用于对比研究 PCB52 吸附在不同银原子簇上的拉曼光谱、吸附构象和增强因子, 得出拉曼增强源自于 Cl—Ag 键的电子转移共振放大^[10]。实际海水中 PCBs 种类繁多, 结构极其相似, 其自身在增强基底上的吸

收稿日期: 2021-02-21, 修订日期: 2021-05-06

基金项目: 国家自然科学基金项目(41476081), 山东省重点研发计划项目(2019GHY112027), 山东省自然科学基金项目(ZR2020MF121)资助

作者简介: 宋洪艳, 女, 1995年生, 中国海洋大学光学光电子实验室硕士研究生 e-mail: hongyansong590@163.com

* 通讯作者 e-mail: majun@ouc.edu.cn

附差异最终会影响 SERS 峰的峰强和峰形, 给定性定量分析造成巨大的困难。金纳米颗粒作为经典 SERS 增强基底, 在与 PCBs 分子的吸附规律以及吸附差异方面鲜有人研究。所以探究不同结构的 PCBs 分子在金表面的吸附特性规律对海洋环境现场检测和定性定量分析具有重要的理论意义, 有望推广应用于海洋中广泛存在的芳烃污染物上。

本文以金溶胶作为 SERS 增强基底, 对海洋中常见的结构相似的 4, 4'-二氯联苯 (PCB15)、2, 4, 4'-三氯联苯 (PCB28)、2, 2', 4, 4'-四氯联苯 (PCB47) 和 3, 3', 4, 4'-四氯联苯 (PCB77) 进行了 SERS 探测及其吸附特性研究。通过对比分子结构并分析特征峰位的差异, 并辅以 DFT 计算, 探究 PCBs 的 SERS 光谱规律。然后建立 PCBs-Au 吸附模型探究分子结构对吸附形态的影响。最后对系列浓度 PCBs 进行光谱探测, 分析吸附差异给 SERS 定量带来的影响, 为未来现场快速定量检测海洋环境中的 PCBs 提供研究基础。

1 实验部分

1.1 试剂与材料

氯化金四水合物 (含金量 47.8%), 柠檬酸三钠 (99.0%), 氯化钠 (99.0%), 甲醇 (分析纯) 均从国药集团化学试剂公司 (上海) 购买。4, 4'-二氯联苯 (PCB15, 99.9%)、2, 2', 4, 4'-四氯联苯 (PCB47, 99.0%) 和 3, 3', 4, 4'-四氯联苯 (PCB77, 99.0%) 购于 Dr. Ehrenstorfer 公司 (德国), 2, 4, 4'-三氯联苯 (PCB28, 99.8%) 购于 Sigma-Aldrich 生命科学公司 (美国)。

1.2 金纳米溶胶的制备

金纳米溶胶在 Frens 方法的基础上修改制备^[11]。将 30 mL, 浓度为 $1.6 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氯金酸溶液加热至沸腾, 在搅拌下 ($600 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$) 一次性加入 10 mL, 浓度为 $5.4 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的柠檬酸钠溶液, 持续加热搅拌 10 min, 溶液颜色会从最初的蓝紫色变为紫红色。然后降低转速至 $360 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 温度设定为 $140 \text{ }^\circ\text{C}$, 50 min 后停止加热搅拌, 自然冷却至室温后 $4 \text{ }^\circ\text{C}$ 避光保存。用紫外-可见分光光度计 (CHK-26813, Jinkai) 测试溶胶吸光度, 用扫描电子显微镜 (S4800, Hitachi) 表征纳米粒子形貌, 设定加速电压为 20 kV , 发射电流为 $8.2 \text{ } \mu\text{A}$ 。

1.3 光谱采集与处理

本文中提供的所有拉曼光谱实验数据, 均以中心波长为 785 nm 的半导体激光器 (ADR-1805, Sfol) 作为光源, “Y”形探头 (RPB, InPhotonics) 收集散射信号。采用便携式拉曼光谱仪 SEED3000 (Oceanhood, 4 cm^{-1}) 采集光谱数据。通过对固体直接采集获得常规拉曼光谱, 到样功率 100 mW , 积分时间 5 s 。SERS 光谱检测时取一定量的 PCBs 溶液与浓度为 $5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaCl 溶液混合, 目的是调整待测液盐度模拟海洋环境。然后再与金溶胶混合 ($v/v=2:3$) 进行 SERS 检测。到样功率 200 mW , 积分时间 10 s 。

1.4 DFT 计算

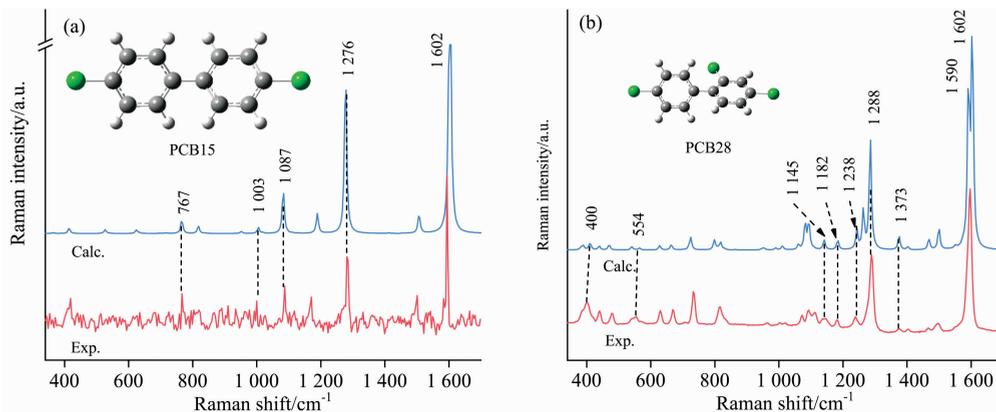
在优化分子结构和计算真空拉曼时选择 B3LYP/6-31+G(d) 进行计算。在优化 PCBs-Au 体系和计算相应频率时, 对 Au 原子的计算采用基组 lanl2dz, 其余原子的计算依旧采用 6-31+G(d) 基组。计算最终可以得到分子的拉曼频率, 并选用矫正因子 0.974 8 进行了全谱矫正。

振动基频的归属采用势能分布 (potential energy distribution, PED) 计算方法。该方法对具体的分子首先选取适当的内坐标, 按照分子所属的点群进行简正振动的对称分类, 构造每个对称类的对称坐标, 并且求出变换矩阵 U。把这些必要的输入 PED 程序之后, 最终得到振动基频的贡献大小, 体现在光谱中就是某一个特征峰是多个振动模式耦合而成, 每一个振动模式所占比例贡献度 (单位: %) 表示。

2 结果与讨论

2.1 PCBs 结构差异在拉曼光谱中的体现

本文在对四种 PCBs 固体进行检测的同时, 计算了各自的空间结构和振动模式。分析了结构差异在拉曼光谱中的体现, 为更好的区分检测 PCBs 奠定基础。结果如图 1 所示 (具体峰位和振动归属见表 1), 四种物质的取代氯依次增加, 其中 PCB15 与 PCB28 为对称和非对称取代, PCB47 与 PCB77 为对称取代, 区别在于是否处于桥键邻位, 基本能够代表低氯联苯物质特性。四种多氯联苯共性特征峰, 包括桥键伸缩振动, 出现在 1290 cm^{-1} 位置附近, 代表苯环伸缩振动的 1595 cm^{-1} 振动峰位置基本相同, 典型的环呼吸振动分布于 1000 cm^{-1} 附近。



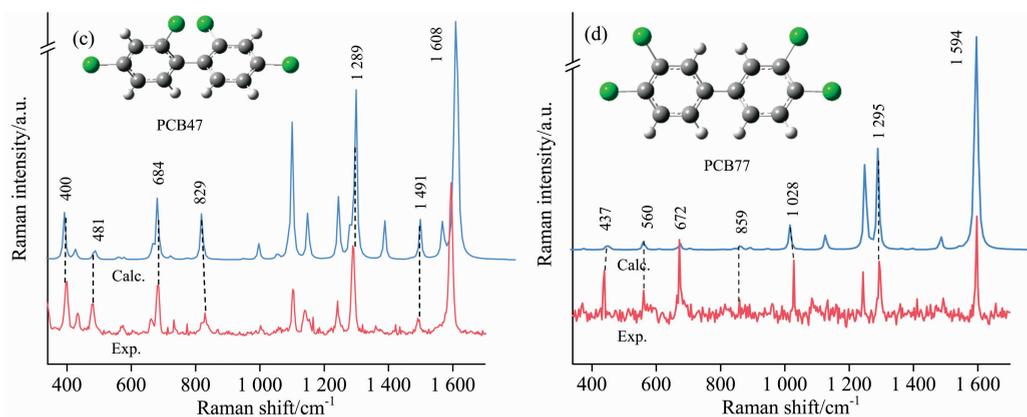


图 1 四种 PCBs 的计算和实测拉曼光谱

Fig. 1 The calculated and experimental Raman spectra of PCBs

表 1 四种 PCBs 的计算、实测拉曼和计算、实测 PCBs-Au 峰位及振动归属

Table 1 Calculated, experimental normal Raman of PCBs and PCBs-Au vibrational frequencies and vibration assignment

PCBs	Calc. NR /cm ⁻¹	Exp. NR /cm ⁻¹	Calc. SERS /cm ⁻¹	Exp. SERS /cm ⁻¹	Assignment/%
PCB15	764	767 ^m	762	764 ^m	ν C—C, ν C—Cl (82)
	1 003	999 ^w	998	1 005 ^m	δ CCC (63), ν C—H (15)
	1 084	1 087 ^w	1 086	1 087 ^m	δ CCC (45), ν C—H (13)
	1 180	1 169 ^w	1 173	—	ν C—H (53), ν C—C (16)
	1 276	1 283 ^s	1 268	1 270 ^m	ν bridge bond (47), ν ring (14)
	1 602	1 594 ^s	1 578	1 579 ^s	ν ring (41)
PCB28	404	400 ^m	401	400 ^w	γ HCCC (17), τ ring (50)
	565	554 ^w	555	—	γ HCCC (21), τ ring (58)
	818	817 ^m	831	829 ^s	ν C—Cl (61)
	999	1 002 ^w	993	990 ^m	δ CCC (55)
	1 084	1 073 ^w	1 068	—	δ HCC (21), ν C—C (50)
	1 091	1 093 ^w	1 092	1 093 ^m	ν C—C(46), ν C—Cl(12), δ HCC (16)
	1 142	1 145 ^w	1 143	1 145 ^w	ν C—C (12), δ HCC (53)
	1 185	1 182 ^w	—	—	δ HCC (73)
	1 243	1 238 ^w	1 234	1 241 ^w	δ HCC (54)
	1 286	1 288 ^s	1 262	1 264 ^w	ν bridge bond (44), δ HCC (15)
	—	—	1 317	1 319 ^m	ν C—C (14), δ HCC (14)
	1 376	1 373 ^w	1 369	1 374 ^m	ν C—C (23), δ HCC (27)
	1 501	1 496 ^w	1 476	1 464 ^w	δ HCC (46)
1 591	1 596 ^s	1 571	1 569 ^s	ν ring (61)	
1 602	—	—	—	ν ring (54)	
PCB47	392	400 ^s	400	—	ν C—Cl (27), δ CCCl (29)
	426	434 ^m	432	—	ν C—Cl (11), τ ring (42)
	488	481 ^m	492	508 ^w	γ HCCC (10), γ CCCl (45)
	667	662 ^w	672	674 ^w	ν C—Cl (14), δ CCC (55)
	681	684 ^s	692	691 ^w	ν C—Cl (12), δ CCC (57)
	818	829 ^m	848	848 ^s	δ HCC (85)
	997	1 002 ^w	1 008	990 ^m	ring breathing (57)
	1 100	1 102 ^s	1 092	1 102 ^s	ν C—C (39), δ HCC (22)
	1 148	1 140 ^m	1 156	1 145 ^w	δ HCC (58)
	1 244	1 242 ^m	1 260	1 258 ^w	ν bridge bond (23), δ HCC (44)
	1 299	1 289 ^s	1 303	1 319 ^m	ν bridge bond (15), δ HCC (37)
	1 388	1 360 ^w	1 377	—	ν C—C (41), δ HCC (29)
	1 498	1 491 ^m	1 478	—	ν C—Cl (10), δ HCC (47)

续表 1

	1 567	1 559 ^w	1 548	1 558 ^s	ν C—C (69)
	1 608	1 594 ^s	1 591	1 581 ^s	ν ring (60)
PCB77	450	437 ^s	446	434 ^w	ν C—Cl (12), δ CCCl (21), τ ring (30)
	559	560 ^m	566	—	ν C—Cl (62), δ CCC (11)
	675	672 ^s	664	678 ^w	ν C—Cl (17), δ CCC (54)
	859	859 ^w	840	854 ^w	ν C—Cl (32), δ CCC (44)
	1 016	1 028 ^s	1 016	1 020 ^m	ring breathing (78)
	1 125	1 135 ^w	1 129	1 136 ^m	ν C—C (50), δ HCC (17)
	1 247	1 243 ^s	1 242	1 255 ^m	δ HCC (59)
	1 289	1 295 ^s	1 304	1 283 ^m	ν bridge bond (18), δ HCC (21)
	1 486	1 489 ^w	1 480	—	δ HCC (34)
	1 595	1 594 ^s	1 567	1 576 ^s	ν ring (44)

注：s：峰强较强；m：峰强中等；w：峰强较弱； ν ：伸缩振动； δ ：面内弯曲振动； γ ：面外弯曲振动； τ ：扭曲振动

Note: s: strong; m: medium; w: weak; ν : stretching; δ : in-plane bending; γ : out-plane bending; τ : twisting

同时由于氯原子数量以及取代位置的不同，在拉曼谱上也体现出了较明显的差异。有两个取代 Cl 的 PCB15 的轴对称结构使其拉曼振动模式成对、对称出现并最终耦合表现为一个振动峰，所以在拉曼光谱中 PCB15 特征峰数量比其他三种联苯明显更少。而 PCB28 相较于 PCB15 在桥键的邻位上多出一个 Cl 原子，分子对称性的破坏使振动态之间的耦合度减小，拉曼峰更为复杂。例如，在 400 和 554 cm^{-1} 出现了表示 HCCC 面外弯曲和环扭曲的振动峰，1 145, 1 182, 1 238 和 1 373 cm^{-1} 处出现了 HCC 面内弯曲振动峰。并且在 1600 cm^{-1} 附近出现劈裂，表明 PCB28 两个苯环出现不对称伸缩。PCB47 相较于 PCB15 在桥键的两侧邻位各多出一个取代氯，并且同侧苯环上这两个 Cl 原子不相邻，致使 C—Cl 键和 C—H 键振动进一步多样化，在 400~900 和 1 100~1 500 cm^{-1} 波数范围内不仅出现面内伸缩振动 (400 和 684 cm^{-1})，还有面内、面外弯曲振动 (829, 1 491 和 481 cm^{-1})。PCB77 同样是四个取代氯，但是其位置与 PCB47 不同，从邻位换成了间位，两个 C—Cl 键的靠近使其伸缩振动变得更加明显，如 437, 560, 672 和 859 cm^{-1} 位置。

随着取代氯数量的增加，C—Cl 键和 C—H 键振动逐渐增强；C—Cl 键位置距离越远，C—H, C—Cl 以及苯环振动越复杂，这为从光谱角度区分结构相似的多氯联苯提供了理论依据。

2.2 PCBs 分子在金表面的吸附能力

研究发现 SERS 特征峰位和形状变化与其在基底表面的

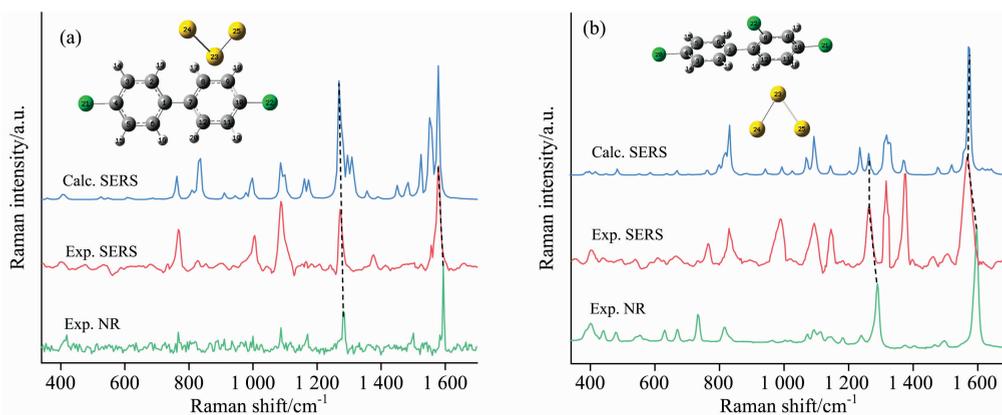
吸附状态有关，研究分子吸附特性有助于明确 SERS 作用机理，定量分析更准确。

四种 PCBs 的 SERS 光谱漂移最为明显的是桥键振动峰和环伸缩振动峰 (图 2)。如 PCB28 的桥键特征峰从 1 288 cm^{-1} 红移至 1 264 cm^{-1} ，环伸缩峰位从 1 596 cm^{-1} 红移至 1 569 cm^{-1} ，这是由于分子吸附在金基底上后，发生了电子转移所致^[10]。但是 PCB47 的桥键振动峰从 1 289 cm^{-1} 蓝移至 1 319 cm^{-1} ，是因为 PCB47 桥键上的电子云密度增加使键级降低导致^[12]。

为进一步研究结构差异对吸附特性造成的影响，我们建立了 PCBs-Au 模型体系。由于分子与基底的相互作用仅与表面少数几个原子有关，综合考虑计算精度和时间耗费，模型中采用 Au 原子簇来模拟金纳米球表面。为了更好地理解四种 PCBs 与金原子簇的不同结合行为，对四种 PCBs-Au 复合物各自的结合能进行了比较。结合能计算公式如式 (1)

$$\Delta E = E_{\text{PCBs-Au}} - (E_{\text{PCBs}} + E_{\text{Au}}) \quad (1)$$

式 (1) 中， E_{PCBs} 、 E_{Au} 和 $E_{\text{PCBs-Au}}$ 分别表示 PCBs, Au 簇和 PCBs-Au 复合物的能量。计算结果显示它们的结合能分别为 -6.46 $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ (PCB15), -3.01 $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ (PCB28), -0.31 $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ (PCB47) 和 -1.95 $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ (PCB77)。结合能的绝对值越大意味着分子与基底结合能力越强，显然最容易吸附在金表面的是 PCB15，然后依次是 PCB28 和 PCB77，最难吸附的是 PCB47。这将直接影响在 SERS 检测过程中灵敏度以及线性规律范围，后续会进一步讨论。



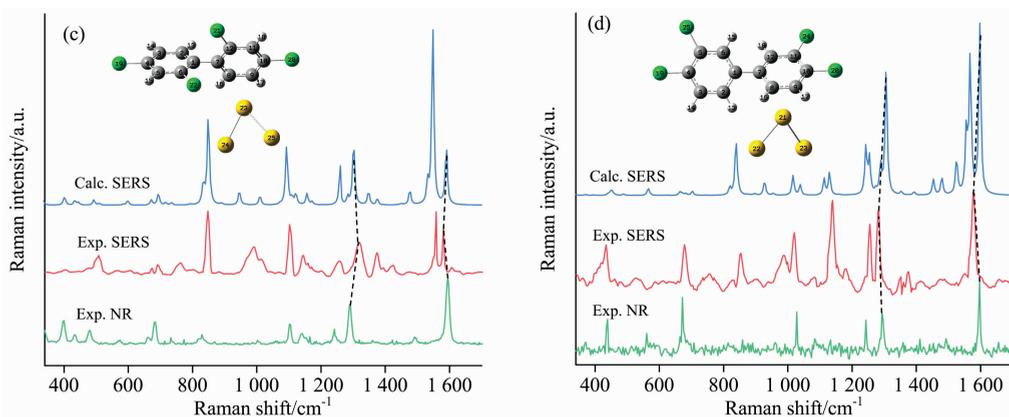


图 2 PCBs 的计算和实测 SERS 光谱

(a): PCB15; (b): PCB28; (c): PCB47; (d): PCB77

Fig. 2 The calculated and experimental SERS spectra of PCBs

(a): PCB15; (b): PCB28; (c): PCB47; (d): PCB77

2.3 PCBs 分子在金表面的吸附形态

四种多氯联苯吸附行为的差异还需归结到其各自结构上来。对四种吸附模型的拉曼振动频率进行计算,结果如图 2 所示。计算与实测 SERS 光谱能够较好的吻合。四种多氯联苯在 1300 和 1600 cm^{-1} 位置附近的峰与实测共性特征峰基本重叠,表示环伸缩的峰均发生了红移,证明 PCBs 通过 π 轨道吸附。吸附模型显示 Au 簇位于 PCBs 一侧苯环 C—C 顶部的桥接位置,并产生不同数量的理论吸附构形(图 3)。分子吸附时靠近基底的苯环与金表面呈现固定的角度(PCB15-

Au: 76.64° , PCB28-Au: 77.77° , PCB47-Au: 75.71° , PCB77-Au: 76.52°),金簇边缘反应特性导致此构型比苯分子平行于金簇表面堆叠的构型更稳定^[13]。这些角度虽有差异但总体相近,说明 Cl 取代的差异对于分子吸附时的方向影响有限。因为 PCB15 分子结构具有高度轴对称性,所以类似的具有相同结合能的理论结合位点还有三个。PCB28 的结合位点减少到 3 个。PCB47 与 PCB77 分子在 PCB28 结构的基础上桥键邻位或间位再次增加了一个 Cl 原子,所以均只剩下两个结合位点。

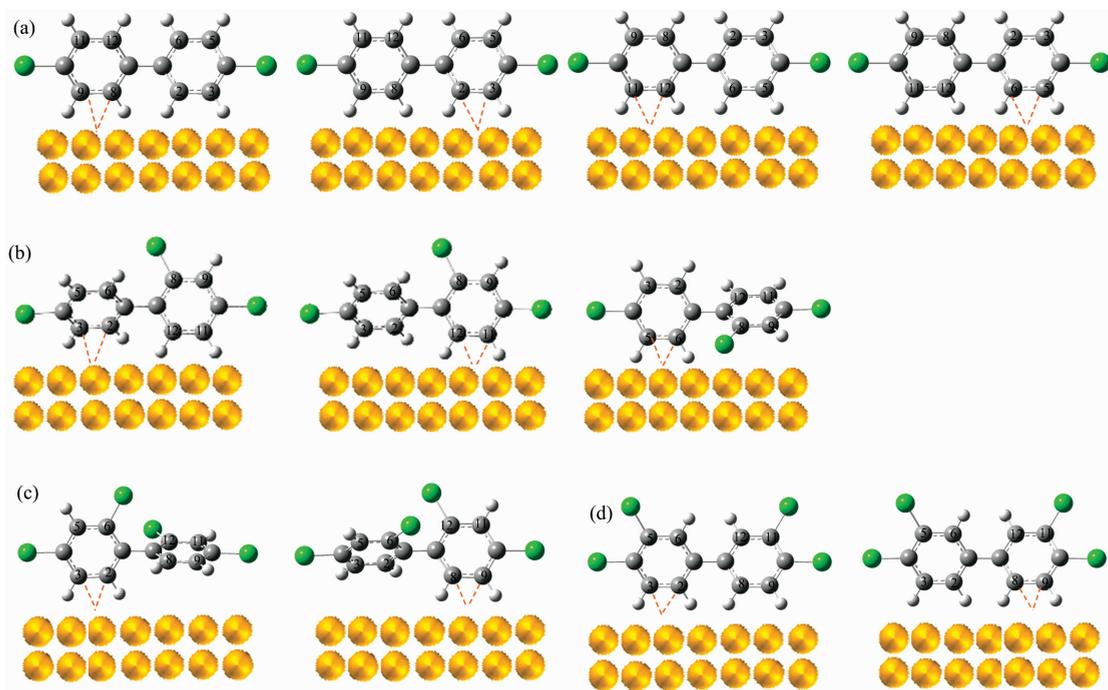


图 3 PCBs 在金表面的吸附形态

(a): PCB15; (b): PCB28; (c): PCB47; (d): PCB77

Fig. 3 Adsorption configuration of PCBs on gold surface

(a): PCB15; (b): PCB28; (c): PCB47; (d): PCB77

进一步通过四种物质吸附前后苯环二面角大小以及变化量(表 2)的对比来分析吸附行为与空间位阻的内在规律。体积较大的氯原子进行取代会使其自由旋转受到限制, 邻位的氯原子会增大旋转的空间位阻效应, 最终体现在联苯二面角上。自由状态下, PCB15 二面角为 39.96°, 与此相近的还有 PCB77(39.79°)。PCB28 的二面角增大到 57.57°。PCB47 的二面角最大为 98.06°, 接近垂直。这与位阻效应理论得出的结果相符, PCB15 和 PCB77 的位阻程度较小, 其次是 PCB28, 位阻程度最大的是 PCB47。在吸附后, 二面角均有不同程度的减小, 变化最小的是 PCB77(减小了 1.98°), 变化最大的是 PCB47(减小了 22.38°), 几乎相差 11 倍, 原因是 PCB47 较大的空间位阻会使分子刚性化, 这一特性会增加吸附难度, 间接解释了 PCB47 的结合能最低, 结合能力最弱的

结论。据此证明吸附行为会导致位阻效应减小, 进而表现为苯环二面角度降低趋势。真空下分子位阻效应越大, 吸附行为对二面角的变化量就越多, 同时也意味着吸附困难增大, 这与结合能的计算结果吻合。

通过对结合能、吸附形态、空间位阻、二面角等方面的分析, 结果表明: 取代氯的增加和取代位置的差异会影响 PCBs 分子吸附在金基底上的位点, 取代氯越多且越分散, 分子吸附在金表面的能力就越弱, 可能存在的吸附形态就越少。同时吸附也会受分子苯环二面角的影响, 这一现象在邻位取代的联苯分子上尤为明显。邻位取代氯的增多使位阻效应依次增加, 分子逐渐刚性化最终难以与金表面结合。而大部分的 SERS 信号是由吸附在“热点”区的少量分子产生的, “热点”区域有限, 推测吸附能力强的分子具有较高的检出浓度。

表 2 PCBs 吸附前后苯环二面角以及对应的变化量
Table 2 The dihedral Angle of benzene ring before and after adsorption of PCBs and the corresponding changes

物质	吸附前二面角/(°)	吸附后二面角/(°)	二面角变化值/(°)
PCB15	39.96	37.65	2.31
PCB28	57.57	53.29	4.28
PCB47	98.06	75.68	22.38
PCB77	39.79	37.81	1.98

2.4 吸附特性对光谱定量分析的影响

如上文所述, 多氯联苯吸附特性会影响其在 SERS 检测过程中的表现, 为了直观比较吸附特性对 PCBs 的定量检测的影响程度, 本文对海洋模拟液不同浓度的 PCBs 进行了 SERS 光谱检测与定量分析。

图 4 为不同浓度的 PCBs 溶液典型 SERS 光谱, 图 5 为 SERS 峰强与浓度的定量关系曲线。虽然化学吸附导致 SERS 峰位与拉曼峰相比有十几个波数的漂移, 但仍能够通过振动分析与峰位归属进行匹配(详见表 1)。

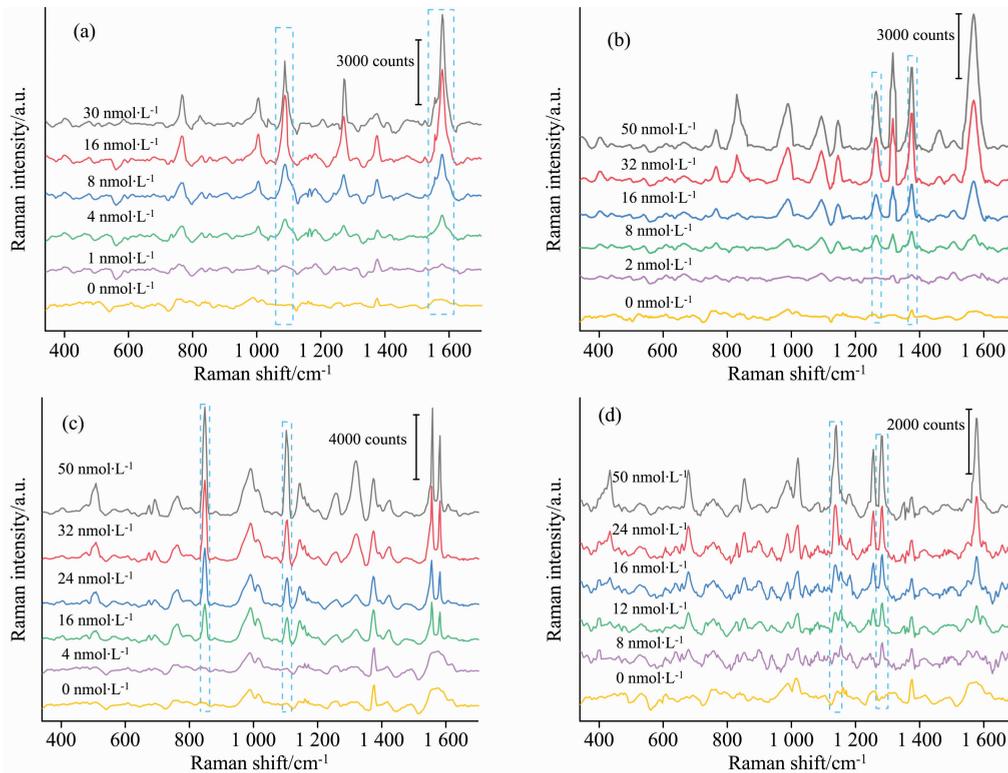


图 4 梯度浓度的 PCBs 溶液典型 SERS 光谱

(a): PCB15; (b): PCB28; (c): PCB47; (d): PCB77

Fig. 4 Typical SERS spectra of PCBs solution with different concentration

(a): PCB15; (b): PCB28; (c): PCB47; (d): PCB77

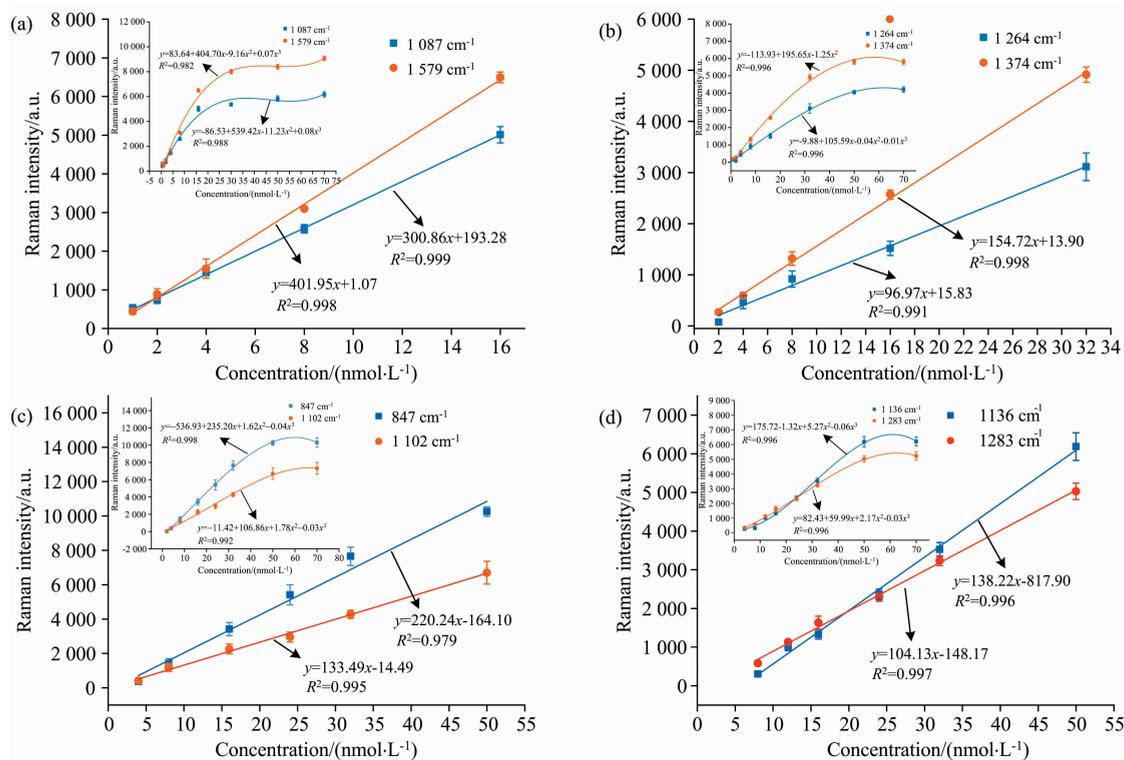


图 5 特征峰强随 PCBs 浓度变化关系

(a): PCB15; (b): PCB28; (c): PCB47; (d): PCB77

Fig. 5 The relationship between Raman intensity and PCBs solution concentration

(a): PCB15; (b): PCB28; (c): PCB47; (d): PCB77

当 PCB15 浓度低至 $1 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 仍能清晰地分辨出 1087 和 1579 cm^{-1} 两个特征峰, 对这两个峰的强度和浓度关系进行拟合。结果表明在浓度为 $1 \sim 16 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内, 峰强随浓度的增加快速递增, 峰强与浓度呈良好的线性关系, 相关系数 R^2 分别达 0.998 和 0.999 。当浓度在 $16 \sim 30 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围, 谱峰强度增长减缓, $30 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 之后特征峰强趋于平稳, 说明 PCB15 在此浓度范围中接近饱和和吸附。PCB28, PCB47 和 PCB77 的最低检出浓度分别为 $2, 4$ 和 $8 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 三者对应的线性浓度范围分别为 $2 \sim 32, 4 \sim 50$ 和 $8 \sim 50 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 拟合相关系数均在 0.985 以上。与 PCB15 相比, 检出浓度升高, 线性范围也增大, 四种多氯联苯检测数据明显表示出与吸附行为相关的特性。由于 PCB15 与金表面的结合能力较强, 即使被测液浓度低至 $1 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 也能清晰地被探测到。同时在 $30 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 浓度左右几乎达到饱和, 也间接说明了相同浓度下 PCB15 在金表面的吸附能力是四者中最高的。由此印证了吸附位点受限制, 在由联苯作为主体框架结构前提下, 氯原子数越多越难吸附在金表面, 越难达到吸附饱和的结论。

为证明实验结果的合理性和准确性, 用加标回收进行验证, 计算公式如式(2)

$$P = \frac{c_1}{c_2} \times 100\% \quad (2)$$

式(2)中, P 为回收率, c_1 为测定浓度, c_2 为标准浓度, 每个浓度的加标回收测试重复 4 次然后取平均, 具体结果列于表

3, 此方法的回收率在 $87.9\% \sim 107.9\%$ 范围内, 说明此方法对于 PCBs 的定性定量检测的准确性较好, 满足现场分析的需求。

表 3 PCBs 的加标回收测试结果

Table 3 Test values of labeled recovery test of PCBs

物质	标准浓度/ ($\text{nmol} \cdot \text{L}^{-1}$)	测定浓度/ ($\text{nmol} \cdot \text{L}^{-1}$)	回收率/ %
PCB15	1.5	1.36	91.3
	6.0	5.73	95.5
	12.0	12.19	101.6
	25.0	25.11	100.4
PCB28	3.0	2.64	87.9
	6.0	6.48	107.9
	12.0	12.02	100.2
PCB47	30.0	30.09	100.3
	6.0	5.65	94.2
	12.0	12.20	101.7
PCB77	18.0	17.94	99.7
	45.0	44.95	99.9
	6.0	5.72	95.3
PCB77	10.0	10.30	103.0
	14.0	13.47	96.2
	40.0	40.58	101.5

3 结 论

利用 SERS 技术结合 DFT 计算, 首先探讨了四种 PCBs 结构差异在拉曼光谱中的体现, 实验结果表明, 四种 PCBs 的共性特征峰来自于环呼吸振动 (CCC 弯曲)、桥键伸缩振动和苯环伸缩振动, 随着 Cl 原子数目增加, C—Cl 键和 C—H 键的振动逐渐增强, C—Cl 键越分散, 其振动越复杂。然后

建立了 PCBs-Au 吸附模型, 分析分子在金表面的吸附特性。确立了物质的吸附能力由高到低依次为 PCB15 和 PCB28, 然后是 PCB77, 最低是 PCB47, Cl 原子的增加减少分子在金表面的吸附构型。位阻效应大的分子会阻碍其与基底的结合。最后探究了海洋环境下吸附特性对 SERS 定量分析的影响。各自的吸附能力决定了其饱和浓度和检出浓度, 吸附能力最强的 PCBs 率先达到饱和且检出浓度最低。

References

- [1] WANG Guo-guang, LIU Qiao-ling, FENG Li-juan, et al(王国光, 刘巧灵, 冯丽娟, 等). *Scientia Sinica Chimica*(中国科学: 化学), 2017, 47(11): 1284.
- [2] LIU Xing, SUN He-lin, JIANG Pei-yu, et al(刘 星, 孙禾琳, 蒋培宇, 等). *Environmental Chemistry*(环境化学), 2020, 39(7): 2029.
- [3] Shi X, Liu S, Han X, et al. *Appl. Spectrosc.*, 2015, 69(5): 574.
- [4] HAN Si-qin-gao-wa, ZHANG Chen, CHEN Xin-xuan, et al(韩斯琴高娃, 张 晨, 陈薪璇, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis*(光谱学与光谱分析), 2020, 40(7): 2073.
- [5] Jency D A, Umadevi M, Sathe G V. *J. Raman. Spectrosc.*, 2015, 46(4): 377.
- [6] Rindzevicius T, Barten J, Vorobiev M, et al. *Vib. Spectrosc.*, 2017, 90: 1.
- [7] Lee D, Hussain S, Yeo J, et al. *Spectrochim. Acta A; Mol. Biomol. Spectrosc.*, 2021, 247: 119064.
- [8] WU Yuan-fei, LI Ming-xue, ZHOU Jian-zhang, et al(吴元菲, 李明雪, 周剑章, 等). *Acta. Phys. Chim. Sin.*(物理化学学报), 2017, 33(3): 530.
- [9] Wang M, Liu P, Wang Y, et al. *J. Colloid. Interface. Sci.*, 2015, 447: 1.
- [10] Pan W, Lai Y, Wang R, et al. *J. Raman Spectrosc.*, 2014, 45(1): 54.
- [11] Frens G. *Nature. Phys. Science*, 1973, 241: 20.
- [12] CAO Mei-juan, CHEN Wen-kai, LIU Shu-hong, et al(曹梅娟, 陈文凯, 刘书红, 等). *Acta Physico-Chimica Sinica*(物理化学学报), 2006, 22(1): 11.
- [13] Molina L M, López M J, Alonso J A. *Chem. Phys. Lett.*, 2017, 684: 91.

Adsorption Characteristics of Marine Contaminant Polychlorinated Biphenyls Based on Surface-Enhanced Raman Spectroscopy

SONG Hong-yan, ZHAO Hang, YAN Xia, SHI Xiao-feng, MA Jun*

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

Abstract Polychlorinated biphenyls (PCBs) in marine pollution monitoring is widely attention. In this paper, surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS) and density functional theory (DFT) methods were used to investigate the Raman spectra differences of four representatives PCBs (PCB15, PCB28, PCB47 and PCB77) and their adsorption properties on gold nanoparticles. The influence of different adsorption characteristics on SERS quantitative detection was also analyzed. Firstly, the Raman spectra and vibration mode contributions of PCBs were calculated and compared with the measured results to assign the Raman peaks. Then, the PCBs-Au adsorption system was constructed and its binding energy and molecular spatial structure changes before and after adsorption were calculated to predict the adsorption characteristics of molecules on the gold substrate. Finally, the gold colloid was used as the SERS enhanced substrate for SERS detection to reflect the influence of adsorption characteristics on quantitative analysis. The results showed that the calculated results agreed with the measured spectra. The common characteristic peaks of PCBs included bridge bond stretching vibration peak (around 1 290 cm^{-1}), ring breathing vibration peak (around 1 000 cm^{-1}), and ring stretching vibration peak (around 1590 cm^{-1}). The difference of substituted position of Cl atom has a significant effect on Raman vibration, which eventually complicate the vibration peaks of the C—Cl bond and C—H bond. The adsorption capacity from high to low was PCB15 ($-6.46 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$), PCB28 ($-3.01 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$), PCB77 ($-1.95 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$) and PCB47 ($-0.31 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$), and the number of substituted chlorine and the ortho-substitution of Cl atom decrease the binding energy and the adsorption form of the molecule on the gold substrate. The increase

of the number of ortho-substitutions of the bridge bond leads to the increase of steric hindrance, which hinders the adsorption of molecules. The adsorption characteristics affected the SERS quantification. There was a good linear relationship between the SERS peak intensity and concentration. Molecules with strong adsorption ability in a water environment are more likely to reach the saturation state first, and have the lowest detection concentration. The above conclusion laid a theoretical foundation for SERS technology to detect and identify PCBs in the marine environments and for quantitative analysis.

Keywords Polychlorinated biphenyls; Surface-enhanced Raman spectroscopy; Density functional theory; Adsorption properties; Spectral analysis

(Received Feb. 21, 2021; accepted May 6, 2021)

* Corresponding author

(上接 703 页)

会务组联系方式

毛慰明(会议稿件)

云南师范大学物理与电子信息学院

电话: 0871-65941168; 13529401604

e-mail: maoweiming3@126.com

欧全宏(会议咨询)

云南师范大学物理与电子信息学院

电话: 0871-65941168; 15908891183

e-mail: ouquanhong@163.com

王香凤(厂商联络)

北京师范大学分析测试中心

电话: 010-58807981; 13520034335

Email: xiangfeng@bnu.edu.cn

刘文广(厂商联络)

云南师范大学物理与电子信息学院

电话: 0871-65941168; 15987101479

e-mail: liuwgkm@qq.com

支持媒体

会议官网: 光谱网: <http://www.sinospectroscopy.org.cn>(会议各类信息以光谱网发布为准)

主办单位:

中国光学学会

中国化学会

中国光学学会光谱专业委员会

承办单位:

云南师范大学物理与电子信息学院

第 22 届全国分子光谱学学术会议暨 2022 年光谱年会组委会
2021 年 12 月 28 日