

2-巯基苯并咪唑的表面增强拉曼光谱检测方法研究

陈玉锋^{1,2}, 杨 津¹, 庄志萍², 阮伟东^{1*}, 赵 冰¹

1. 吉林大学超分子结构与材料国家重点实验室, 吉林 长春 130012

2. 牡丹江师范学院化学化工学院, 黑龙江 牡丹江 157012

摘 要 以表面增强拉曼光谱(SERS)方法对 2-巯基苯并咪唑(2-MBI)进行了研究,以自组装在玻璃基底上的银纳米膜作为 SERS 增强基底,采集了 2-MBI 的 SERS 光谱图,并对其拉曼特征峰进行了指认。研究了吸附时间和分子浓度对拉曼光谱的影响,以 411 cm^{-1} 拉曼谱峰为定性和定量分析的特征峰。在 $10^{-6} \sim 10^{-3}\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 浓度范围内拉曼光谱强度与 2-MBI 浓度的负对数呈现较好的线性关系,线性方程为 $I = 1\,237.8 \log c + 8\,326.3$, 线性相关系数为 0.999 8, 相对标准偏差在 0.025~0.084 之间,此方法检测 2-MBI 的检测限为 $10^{-7}\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。这些研究为发展新的针对 2-MBI 的检测方法奠定了基础。

关键词 表面增强拉曼光谱; 2-巯基苯并咪唑; 检测

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2017)07-2057-04

引 言

2-巯基苯并咪唑($\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2\text{S}$, 2-MBI)是一种含有 S 原子和 N 原子的杂环化合物,此类化合物通常被认为是有效的表面活性化合物,常被用作金属缓蚀剂和抗磨剂、电镀浴添加剂、自组装膜等^[1];工业上还常被用作橡胶的防老剂和抗氧化剂^[2];由于其具有一定毒性并且不易被生物降解,存在一定的环境风险^[3]。对哺乳动物的甲状腺具有显著毒性,对神经和泌尿生殖系统有致病作用^[4],因此建立快速有效检测 2-MBI 分子的环境残留分析方法是很有意义的。

已报道的 2-MBI 的检测方法主要包括:高效液相色谱法^[5];比色分析法^[6-7]、伏安法,这些方法都有一定的应用价值,但是在实时、快速和原位的检测需求方面还存在一定的不足。表面增强拉曼光谱(surface enhanced Raman spectroscopy, SERS)技术由于具有灵敏度高、选择性好、水干扰小、适合快速检测等特点,并能给出丰富的分子结构信息,在表面科学、分析科学、生物科学等领域中应用广泛^[8-10]。SERS 方法测定 2-MBI 鲜有报道。本文通过化学自组装方法,制备银纳米膜为 SERS 增强基底,对 2-MBI 的 SERS 光谱检测进行了研究,结合密度泛函理论计算对 2-MBI 的 SERS 特征谱峰进行了指认。在一定浓度区间范围内, 411 cm^{-1} 拉曼位移

处的拉曼谱峰强度和浓度的负对数呈线性关系,对 2-MBI 定量分析进行了研究。

1 实验部分

1.1 试剂

2-巯基苯并咪唑(2-MBI, Aldrich 公司)、聚二甲基二烯丙基氯化铵(PDDA, Aldrich 公司)、柠檬酸三钠($\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, AR, 北京化学试剂厂)、无水乙醇(GR, 北京化工厂)。

1.2 仪器

拉曼光谱采集使用 Horiba(Jobin Yvon)公司的 Lab RAM ARAMIS 型共聚焦型拉曼光谱仪,激发光源为空气制冷的 He-Ne 激光器,激发波长 633 nm,积分时间为 10 s,积分次数 1 次;紫外光谱采集使用岛津公司生产的 UV3600 型紫外可见分光光度计。所有数据采用光谱仪自带软件 NGS LabSpec1 以及 Origin 8.0 处理。

1.3 实验步骤

1.3.1 银溶胶的制备

根据 Lee 方法制备银溶胶^[11-12]。将 36 mg 的 AgNO_3 加入到 200 mL 去离子水中溶解并加热至 $90\text{ }^\circ\text{C}$, 剧烈搅拌下迅速加入 1% 的柠檬酸三钠水溶液 4 mL, 降温至 $85\text{ }^\circ\text{C}$, 保持

收稿日期: 2015-03-20, 修订日期: 2015-07-04

基金项目: 国家自然科学基金项目(21273091, 21221063, 21327803, 21411140235), 高等学校博士学科点专项科研基金项目(20110061110017), 吉林省科技厅重点项目(20130508), 博士后科学基金项目(2014M561286)资助

作者简介: 陈玉锋, 1980 年生, 吉林大学超分子结构与材料国家重点实验室博士研究生 e-mail: chenyl1@mails.jlu.edu.cn

* 通讯联系人 e-mail: ruanwd@jlu.edu.cn

85 °C 40 min, 冷却至室温, 该方法制备的银溶胶呈灰绿色。

1.3.2 银纳米膜的制备^[13]

将玻璃片依次用水-乙醇-丙酮-氯仿-丙酮-乙醇-水各超声 5 min, 然后浸泡在体积比 3 : 7 的 30% H₂O₂ 和 98% 浓 H₂SO₄ 的混合液, 加热煮沸至没有气泡生成, 自然冷却至室温。上述方法处理过的玻璃片用去离子水冲洗, 氮气吹干, 在 0.5% 的 PDDA 溶液中浸泡 30 min, 再次用去离子水冲洗, 氮气吹干, 在银溶胶里浸泡 3 h, 取出, 用去离子水冲洗, 氮气吹干备用。

1.3.3 探针分子的修饰

将经过 1.3.2 处理后得到的银纳米膜分别浸泡在不同浓度 (10⁻⁸ ~ 10⁻³ mol · L⁻¹) 的 2-MBI 的乙醇溶液中各 10 min, 修饰上待测的探针分子 2-MBI。取出后用去离子水冲洗干净, 氮气吹干, 测其 SERS 光谱。

2 结果与讨论

2.1 不同浓度的 2-MBI 吸附在银纳米粒子膜上的紫外-可见吸收光谱

将不同浓度的 2-MBI 分子吸附在制备好的银纳米膜上, 紫外可见吸收光谱见图 1。在 445 nm 波长处, 银溶胶出现最大的紫外可见吸收, 吸附不同浓度的 2-MBI 分子后, 银溶胶的最大吸收波长发生了红移。在 10⁻⁷ ~ 10⁻³ mol · L⁻¹ 浓度范围内随着 2-MBI 浓度的增大, 红移的程度加大, 表明 2-MBI 分子可以吸附在所制备的银纳米膜 SERS 基底上, 浓度较高时吸附了更多的 2-MBI 分子, 改变了银溶胶表面的介电环境, 导致最大吸收波长发生红移。银溶胶上吸附 2-MBI 分子的实验说明了银纳米粒子可以有效的吸附目标分子, 使 SERS 检测成为一种可行的方法。

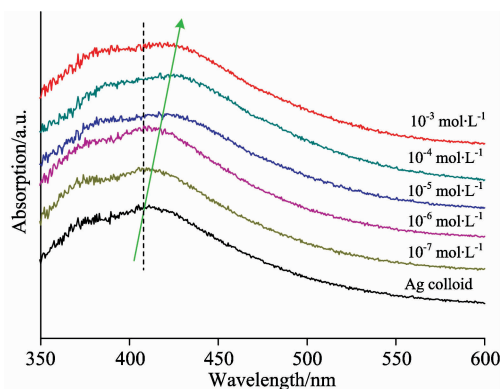


图 1 不同浓度的 2-MBI 吸附在银纳米膜上的紫外可见吸收光谱

Fig. 1 UV-Vis spectra of Ag nanoparticle-coated glass slide after adsorption of 2-MBI with different concentrations

2.2 探针分子本体的拉曼光谱和 SERS 光谱

图 2 为 2-MBI 固体粉末的拉曼和银纳米膜上吸附 10⁻³ mol · L⁻¹ 的 2-MBI 分子的 SERS 光谱图。从图中可以看出, 相比于 2-MBI 固体粉末的拉曼光谱, 2-MBI 的 SERS 光谱发生了明显的变化, 除了位于 411 和 1 269 cm⁻¹ 拉曼位移与普

通拉曼光谱的 417 和 1 279 cm⁻¹ 拉曼位移均为强峰外, 在普通拉曼中出现的其他峰都有不同程度的降低, 甚至是消失。推测造成这种现象的原因是由于 2-MBI 以巯基的硫原子吸附在银基底表面形成化学吸附造成的。另外, 2-MBI 分子中咪唑环上的 N 原子和苯环上的离域 π 电子也可以和银基底相互作用, 这些作用综合起来导致谱峰的较大改变。

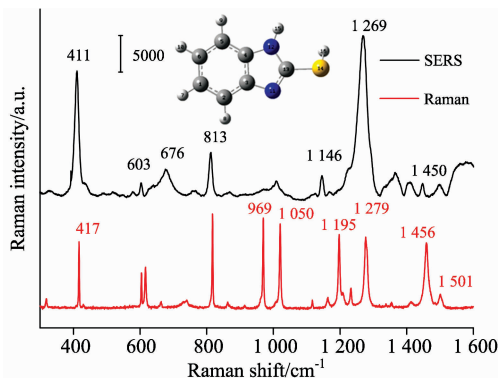


图 2 2-MBI 固体粉末拉曼谱图和 SERS 谱图

Fig. 2 Normal Raman and SERS spectra of 2-MBI

利用密度泛函理论, 采用 B3LYP 方法, Ag 原子采用赝势基组, H, C, N 和 S 原子采用 (B3LYP)/6-31++G(d, p) 基组, 计算了 Ag₃-2-MBI 的拉曼光谱, 并对特征光谱进行了指认。411 cm⁻¹ 归属于为 C—N 伸缩、C—S 伸缩、以及 N—C—N 环内弯曲, 1 269 cm⁻¹ 归属于苯环上的 19b (Wilson 指认) 的 $[\gamma(\text{C—C}) + \beta(\text{HC—C}) - \gamma_{\text{ring}}]$ 振动模式^[13]。

2.3 组装时间对 SERS 光谱的影响

取 10⁻⁴ mol · L⁻¹ 的 2-MBI 溶液, 按照 1.3.3 实验步骤操作, 调节 SERS 基底的浸泡时间分别为 5, 10, 20 和 30 min, 分别测定 SERS 光谱, 实验结果见图 3。5 min 时得到的 SERS 谱图总体强度略低于其他时间的谱图。这是由于 5 min 的浸泡时间较短, 吸附 2-MBI 分子个数较少, 所以拉曼信号稍弱; 而长时间吸附后 (≥ 10 min) 基底表面的 2-MBI 分子达到吸附饱和, 所以信号强度不再有明显的变化。对吸附动力学的研究有助于选择合适的吸附时间进行目标分子的 SERS 光谱检测。本研究选择 2-MBI 在银纳米膜上的组装时间为 10 min 来进行后续的定性及定量分析研究。

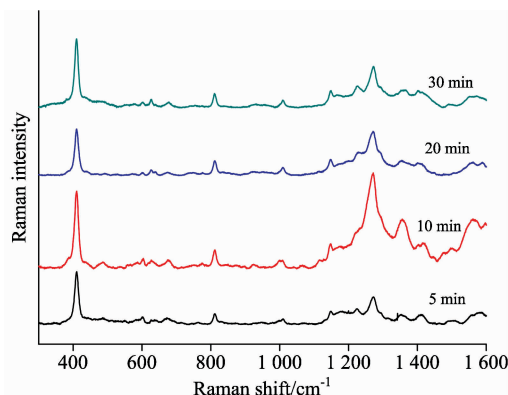


图 3 浸泡时间对拉曼光谱的影响

Fig. 3 Raman spectra of 2-MBI with different soaking time

2.4 不同浓度 2-MBI 的 SERS 谱图及定量分析研究

取 10^{-3} , 10^{-4} , 10^{-5} , 10^{-6} , 10^{-7} 和 10^{-8} mol · L⁻¹ 的 2-MBI 溶液, 按照 1.3.3 的实验步骤操作, 测定 SERS 光谱, 结果见图 4。从图中可以看到, 411 和 1 269 cm⁻¹ 拉曼位移处的 2-MBI 分子的特征拉曼位移谱峰强度随着 2-MBI 浓度的增大而变强, 体现了 SERS 光谱的浓度相关性。对谱图仔细分析可以得出, 本方法对 2-MBI 分子的检测限为 10^{-7} mol · L⁻¹。

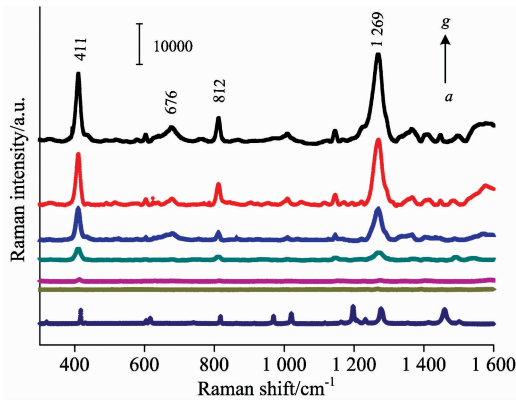


图 4 不同浓度的 2-MBI 的 SERS 光谱图 (b—g) 和 2-MBI 固体的拉曼光谱图 (a)

b—g 分别为 10^{-8} , 10^{-7} , 10^{-6} , 10^{-5} , 10^{-4} 和 10^{-3} mol · L⁻¹

Fig. 4 Raman spectrum of 2-MBI (a) and SERS spectra of 2-MBI with different concentrations (b—g)

The concentrations (mol · L⁻¹) are 10^{-8} , 10^{-7} , 10^{-6} , 10^{-5} , 10^{-4} , and 10^{-3} from b to f, respectively

选择 411 cm⁻¹ 拉曼位移处的谱峰强度对浓度的负对数作图, 寻求浓度和 SERS 光谱强度之间的定量分析关系, 得到的谱图如图 5 所示。在 10^{-6} ~ 10^{-3} mol · L⁻¹ 的浓度范围内, 411 cm⁻¹ 拉曼位移处的谱峰强度和浓度的负对数之间呈良好的线性关系。线性方程为: $I = 1\ 237.8 \times \log c + 8\ 326.3$,

线性相关系数为 0.999 8, 相对标准偏差在 0.025 ~ 0.084 之间。结果证明了 SERS 方法在检测 2-MBI 的应用方面可以作为一种定量分析的有力工具。

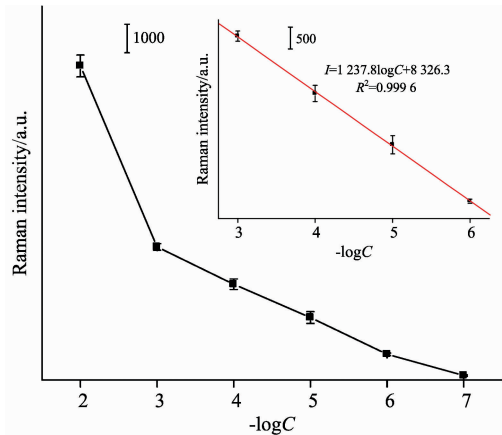


图 5 411 cm⁻¹ 拉曼位移处 SERS 信号和 2-MBI 浓度的负对数的关系曲线

Fig. 5 SERS intensities at 411 cm⁻¹ as a function of the minus logarithm of concentrations

3 结 论

以自组装在玻璃基底上的银纳米膜作为 SERS 增强基底, 采集了 2-MBI 的 SERS 光谱图, 并对其拉曼特征峰进行了指认。用银纳米膜作为 SERS 增强基底, 表面增强拉曼光谱法检测 2-MBI 具有较好的效果, 检测限达到 10^{-7} mol · L⁻¹。利用 411 cm⁻¹ 处拉曼位移的谱峰强度进行定量分析, 可以在 10^{-6} ~ 10^{-3} mol · L⁻¹ 浓度范围内得到线性关系。这些研究为基于 SERS 的 2-MBI 的检测应用奠定了基础。发展有效的针对 2-MBI 分子快速和灵敏的检测方法, 可以更好的服务于环境安全需求, 为国民健康安全提供更好的保障。本研究在这些方面具有一定的意义。

References

- [1] Ansar S M, Perera G S, Ameer F S, et al. The Journal of Physical Chemistry C, 2013, 117: 13722.
- [2] Yang C J, Luo Y Y, Chen B Q, et al. Advanced Materials Research, 2013, 824: 750.
- [3] Rastegarzadeh S, Rezaei Z B. Environmental Monitoring and Assessment, 2013, 185: 9037.
- [4] Yamano T, Noda T, Shimizu M, et al. Fundamental and Applied Toxicology, 2014, 114: 801.
- [5] Parham H, Khoshnam F. Talanta, 2013, 114: 90.
- [6] Saadat R, Zeinab B R. Environmental Monitoring Assessment, 2013, 185: 9037.
- [7] Abolghasem B, Siavash R, Eslam P, et al. Journal of Food Science, 2010, 75: 135.
- [8] Mao Z, Liu Z, Chen L, et al. Analytical Chemistry, 2013, 85(15): 7361.
- [9] REN Bin, TIAN Zhong-qun(任斌, 田中群). Modern Instruments(现代仪器), 2004, 10(5): 1.
- [10] Shen W, Lin X, Jiang C Y, et al. Angewandte Chemie, 2015, 54(25): 7308.
- [11] Lee P V, Meisel D. The Journal of Physical Chemistry, 1982, 86: 3391.
- [12] Han X X, Kitahama Y, Itoh T, et al. Analytical Chemistry, 2009, 81: 3350.
- [13] Adrian M G, Timothy G W. The Journal of Chemical Physics, 2011, 13: 114305.

Study of Detection of 2-Mercaptobenzimidazole Based on Surface Enhanced Raman Spectroscopy

CHEN Yu-feng^{1,2}, YANG Jin¹, ZHUANG Zhi-ping², RUAN Wei-dong^{1*}, ZHAO Bing¹

1. State Key Laboratory of Supramolecular Structure and Materials, Jilin University, Changchun 130012, China

2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Mudanjiang Normal University, Mudanjiang 157012, China

Abstract In this study the surface enhanced Raman spectroscopy (SERS) was employed to study the detection of 2-MBI. The self-assembly silver nanoparticle films on glass slides were used as SERS substrates. SERS spectra were obtained and the characteristic bands were assigned. The time and concentration dependent experiments were conducted and finally the optimized experimental conditions were confirmed to achieve the qualitative and quantitative analysis. The SESR band at 411 cm^{-1} was selected as the characteristic peak to do the qualitative and quantitative analysis. The results show that there was a linear correlation between the band intensity and the minus logarithm of concentration in the range of $I=1\ 237.8\log c+8\ 326.3$, while the linear correlation coefficient was 0.999 8. The relative standard deviation was between 0.025~0.084. The detection limit was $10^{-7}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. It is concluded that this research has a great potential application in 2-MBI detection.

Keywords 2-mercaptobenzimidazole (2-MBI); Surface enhanced Raman spectroscopy (SERS); Detection

(Received Mar. 20, 2015; accepted Jul. 4, 2015)

* Corresponding author

关于《光谱学与光谱分析》收取审稿费的通知

尊敬的《光谱学与光谱分析》广大作者、读者同志们，本刊自 2006 年底采用由“北京玛格泰克科技发展有限公司”开发的投稿系统实现网络采编以来，进一步扩展了审稿专家队伍。本刊参考同类期刊的现行做法，决定自 2010 年 12 月 1 日以后登记的稿件向投稿作者收取审稿费 100 元/篇，在您投稿之前，为免受经济损失，请您必须考虑：

1. 没有创新的一般性稿件，请您不要投稿。
2. 没有国家级基金资助的稿件，请您不要投稿。
3. 不是光谱专业的稿件，请您不要投稿。
4. 与其他文章重合率超过 10% 的稿件，请您不要投稿。

所投稿件经初审通过后，作者会收到缴纳审稿费的通知。请作者及时从我刊网站(<http://www.gpxygpfx.com>)查询稿件是否处于交审稿费状态，在收到通知后，请及时缴纳审稿费；如在 10 天之内没有收到您的审稿费，被视为自动放弃，本刊不再受理。汇款时，请写明详细通信地址、邮政编码、收件人姓名等信息，以便准确寄回发票。

联系电话：010-62181070, 62182998

电子邮箱：chngpxygpfx@vip.sina.com

感谢您多年来对《光谱学与光谱分析》的支持和厚爱！

《光谱学与光谱分析》期刊社

2010 年 12 月 1 日