

## 苏丹红Ⅲ与苏丹红Ⅳ的红外、拉曼光谱和密度泛函理论的研究

窦文虎<sup>1,2</sup>, 何强<sup>1\*</sup>, 周光明<sup>2</sup>, 康倩倩<sup>2</sup>, 杨远高<sup>2</sup>, 陈君<sup>2</sup>

1. 重庆大学三峡库区生态环境教育部重点实验室, 重庆 400045

2. 西南大学化学化工学院, 发光与实时分析教育部重点实验室, 重庆 400715

**摘要** 报道了苏丹红Ⅲ和苏丹红Ⅳ的红外光谱(IR)、固体常规拉曼光谱(NRS)和以新型 Cu-Ag 复合纳米材料为基底的表面增强拉曼光谱(SERS)。以密度泛函理论(DFT)为基础, 采用 B3LYP/6-311+G(d,p)基组对其红外和拉曼光谱进行计算, 计算结果与实验数据基本吻合, 并且运用 Gauss view 5.0 可视化软件, 对峰的振动模式进行了全面的归属。实现了对苏丹红的快速鉴别, 为研究苏丹红染料的特性和快速鉴定提供了有利的依据, 为食品安全检测提供了可靠的方法。

**关键词** 表面增强拉曼光谱; 红外光谱; 复合纳米材料; 密度泛函理论; 苏丹红Ⅲ; 苏丹红Ⅳ

**中图分类号:** O657.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2012)12-3247-06

### 引言

苏丹红是一类人工合成的偶氮染料, 用于工业染料和房屋涂料等。研究表明苏丹红染料能被人体内常见微生物降解为致癌芳香胺引起人体和动物机体的癌变<sup>[1-4]</sup>, 所以被国际癌症机构(IARC)列为三级致癌物质。故而建立快速有效识别苏丹红染料的方法显得迫切需要。拉曼光谱是能够精确给出分子振动的有力工具, 为物质的鉴别提供独特的指纹振动, 表面增强拉曼光谱(SERS)是在 Ag 和 Au 等溶液或纳米粒子基底上物质的拉曼信号得到增强的现象, 可增强  $10^4 \sim 10^7$  倍, 甚至可达到  $10^{14}$  倍或更多<sup>[5,6]</sup>。拉曼光谱可用于药物鉴别<sup>[7]</sup>、氨基酸研究<sup>[8]</sup>、DNA 分析<sup>[9]</sup>和食品检测<sup>[10]</sup>等方面。密度泛函理论(DFT)可提供与实验数据相符的分子振动, 基于 DFT 计算分子 IR, Raman 和 SERS 等都有报道<sup>[11-13]</sup>。目前主要是以 Al, ZnO/Ag 和 Au 等纳米为基底研究苏丹红 SERS<sup>[14,15]</sup>, 未见有 Cu-Ag 纳米为基底的报道。DFT 多数是对苏丹红 I 的研究<sup>[16]</sup>, 还没有关于苏丹红 III, IV 的 IR, Raman, SERS 和 DFT 的比较研究。本工作应用新型 Cu-Ag 复合纳米为基底比较研究苏丹红 III 和 IV 的振动频率, 并且与 DFT 结果比较, 将振动模式进行归属, 为今后研究苏丹红染料的特性和快速鉴别提供了有利依据, 对食品安全检测具有一定的帮助。

### 1 实验部分

#### 1.1 仪器与试剂

RFS-100/s 型傅里叶变换拉曼光谱仪(德国 Bruker 公司), Nd:YAG 激光光源(1064 nm), 液氮冷却 Ge 检测器, 激光强度为 100 mW(扫描 50 次), 光谱分辨率为  $4 \text{ cm}^{-1}$ 。TENSOR 27 型傅里叶变换红外仪, KBr 压片, 扫描 32 次, 光谱分辨率为  $4 \text{ cm}^{-1}$ ; 日本日立 S4800 型扫描电子显微镜(SEM)表征银纳米。苏丹红染料购自阿拉丁公司, Cu 片购自天津市瑞金特化学品公司,  $\text{H}_2\text{O}_2$  购自成都市科龙化工试剂厂,  $\text{CHCl}_3$  和浓 HCl 购自川东化学试剂厂。所有试剂均为分析纯, 实验用水为二次蒸馏水。

#### 1.2 方法

依据 Sun<sup>[17]</sup>的方法制取 SERS 增强基底, 将 Cu 片浸入  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}$ (体积比为  $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}=1:2:4$ )中 20 s, 大量蒸馏水冲洗, 再浸入 HCl 溶液中 1 min, 用大量蒸馏水清洗。将室温下干燥的 Cu 片浸入  $0.2 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{AgNO}_3$  溶液中 5 min, 将样品用蒸馏水冲洗干净, 室温干燥。测得固相 IR、常规拉曼光谱(normal Raman spectroscopy, NRS)。 $\text{CHCl}_3$  溶解固体制取  $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  溶液, 测液样时将 Cu-Ag 纳米材料浸入待测溶液中 30 min, 在真空干燥箱中室温干燥。然后即可直接进行测样。

#### 1.3 理论计算方法

收稿日期: 2012-05-18, 修订日期: 2012-09-10

基金项目: 国家科技重大专项项目(2008ZX07315)资助

作者简介: 窦文虎, 1987 年生, 西南大学化学化工学院硕士研究生 e-mail: 413593347@qq.com

\* 通讯联系人 e-mail: hq0980@vip.163.com

苏丹红的 IR 和 NRS 的计算采用 Gaussian09<sup>[18]</sup> 软件包, 应用 Beckes 三参数混合模, 并使用 B3LYP 进行空间结构优化, 得到最稳定结构。分子构型通过 Gauss view 5.0 构造, 采用 B3LYP/6-311+G(d,p) 基组对苏丹红的 IR, NRS 进行计算, 并与实验值比较。计算所得数据的校正因子选择 0.976<sup>[19]</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 银纳米的效果测定

图 1 是 Cu-Ag 复合纳米材料 SEM 图, 在 Cu 表面覆盖

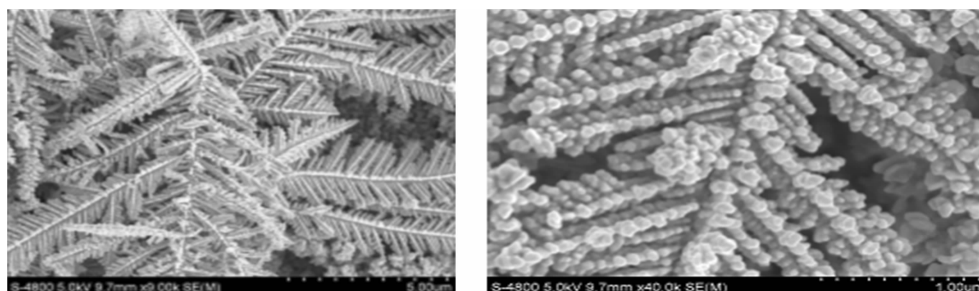


Fig. 1 SEM morphology of Ag dendrites deposited on Cu substrate

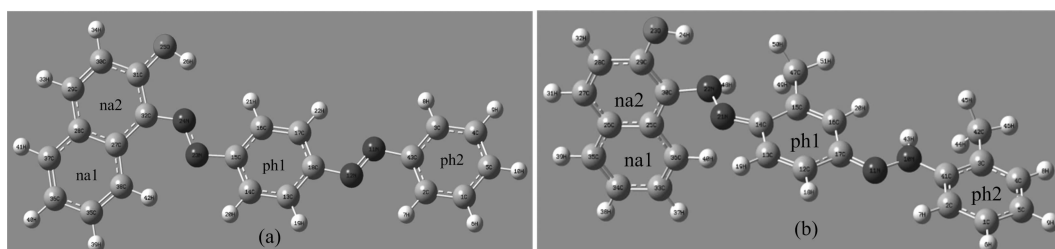


Fig. 2 (a) Optimal structure of sudan red III, (b) sudan red IV

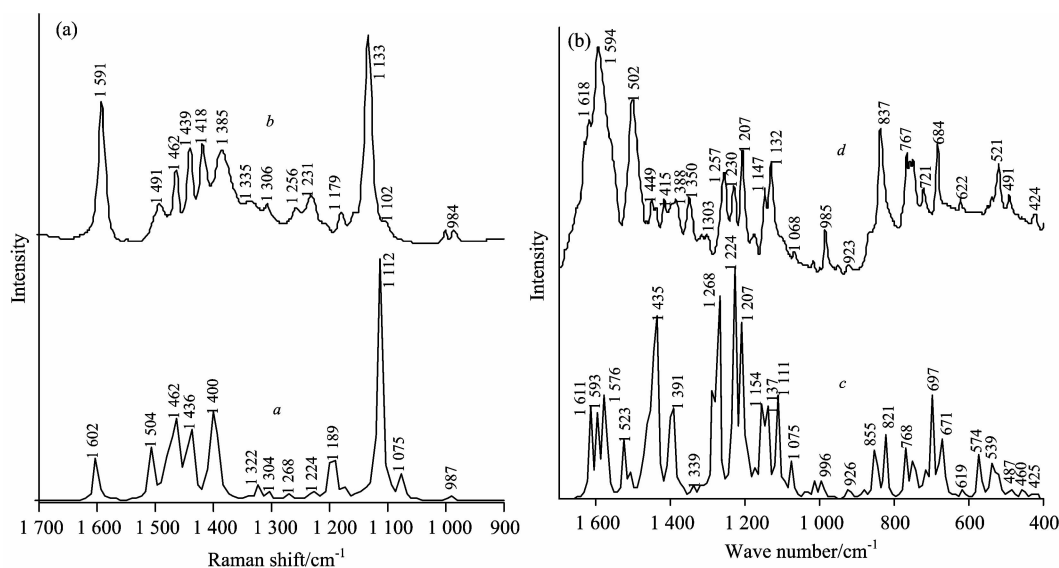


Fig. 3 a DFT-NR, b NRS, c DFT-IR, d IR of sudan red III

### 2.3 苏丹红 III 的红外、拉曼与理论计算结果的比较

理论和实验数据用 Gauss view 5.0 和参考文献<sup>[18, 20]</sup>

得到了由长枝干, 数个分支和众多叶子组成的 Ag 树突。实验制得的 Cu-Ag 纳米分布均匀, 有利于 SERS 的增强。

### 2.2 分子结构的优化

通过结构优化得到苏丹红 III、IV 的空间结构, 图 2 所示, 计算结果无虚频, 证明优化结构最稳定。在图 3(a) 中苏丹红 III 的 C—OH 变为 C=OH; 而图 3(b) 中苏丹红 IV 的 N=N 在最低能量下变为 14C=21N 和 17C=11N 的优化结构, 苯环 1 变为 13C=12C=17C 和 15C=16C 形式; 可能主要是因为 O 与萘环、N 与苯环会形成共轭的稳定结构, 此时能量处于最低点。

得到归属列于表 1。可知 N=N 伸缩振动在 1 618, 1 594, 1 502, 1 415, 1 388 cm<sup>-1</sup> (IR); 1 611, 1 593, 1 505, 1 391

$\text{cm}^{-1}$  (DFT-IR); 1 591, 1 491, 1 462, 1 418, 1 385  $\text{cm}^{-1}$  (NRS); 1 602, 1 504, 1 462, 14 00  $\text{cm}^{-1}$  (DFT-NRS), 还伴随苯环和部分 C=C 伸缩振动。1 068, 837  $\text{cm}^{-1}$  (IR) 和 1 075, 837  $\text{cm}^{-1}$  (DFT-IR) 是萘环呼吸振动, 721 和 491  $\text{cm}^{-1}$  (IR), 715 和 487  $\text{cm}^{-1}$  (DFT-IR) 是萘环和苯环呼吸振动。1 449, 1 257, 1 230, 1 207, 1 174 和 1 132  $\text{cm}^{-1}$  (IR); 1 435, 1 268, 1 224, 1 207, 1 172 和 1 137  $\text{cm}^{-1}$  (DFT-IR); 1 439, 1 256, 1 231, 1 179 和 1 133  $\text{cm}^{-1}$  (NRS); 1 436, 1 268, 1 224 和 1 189  $\text{cm}^{-1}$  (DFT-NRS) 是 O—H 面内摇摆。从图 3 可知 DFT-IR 和 DFT-NRS 与实验 IR 和 NRS 基本吻合, 最大差值只有 14  $\text{cm}^{-1}$ , 并在 1 462  $\text{cm}^{-1}$  完全相同。

苏丹红不溶于水, 易溶于  $\text{CHCl}_3$ 、苯等有机溶剂, 本文用  $\text{CHCl}_3$  溶解苏丹红制取溶液, 测其 NRS 和 SERS, 此时测得  $\text{CHCl}_3$  和苏丹红混合物的 SERS, 若消除  $\text{CHCl}_3$  的 SERS 影响, 就得到纯苏丹红 SERS<sup>[21]</sup>。结果如图 4, 通过实验可知  $\text{CHCl}_3$  溶液作为溶剂对苏丹红 III 的 SERS 测定没有影响。C—H 伸缩振动强度在理论计算和实测中都非常弱, 所以在图 4 没有表示。SERS 中的最强峰出现在 1 134  $\text{cm}^{-1}$  是萘环的 C—H 和 O—H 面内摇摆振动; O—H 面内摇摆振动还出现在 1 441, 1 258, 1 229, 1 208 和 1 182  $\text{cm}^{-1}$ ; 1 464, 1 339, 1 229 和 1 208  $\text{cm}^{-1}$  是 C=OH 伸缩振动。主要归属列于表 1。

Table 1 Theoretical and experimental vibrational frequencies ( $\text{cm}^{-1}$ ) and assignments of sudan red III

IR	DFT-IR	NRS	DFT-NRS	SERS	Assignments
1 594	1 611, 1 593	1 591	1 602	1 628, 1 595	$\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{ph}} \nu(\text{N}=\text{N})$
1 502	1 505	1 491	1 504		$\nu(\text{N}=\text{N}) \nu(\text{1C}=\text{2C} \quad \text{3C}=\text{4C} \quad \text{14C}=\text{15C} \quad \text{16C}=\text{17C})$
		1 462	1 462	1 464	$\nu(\text{N}=\text{N} \quad \text{15C}=\text{16C} \quad \text{43C}=\text{3C}) \nu(\text{C}-\text{OH}) \rho(\text{C}-\text{H})$
1 449	1 435	1 439	1 436	1 441	$\nu(\text{23N}=\text{24N} \quad \text{28C}=\text{37C}) \rho(\text{O}-\text{H}) \rho(\text{16C}-\text{H} \quad \text{35C}-\text{H} \quad \text{36C}-\text{H} \quad \text{37C}-\text{H})$
1 415		1 418			$\nu(\text{N}=\text{N} \quad \text{16C}=\text{17C} \quad \text{13C}=\text{14C})$
1 388	1 391	1 385	1 400	1 416, 1 380	$\rho(\text{C}-\text{H})_{\text{ph1}} \rho(\text{37C}-\text{H} \quad \text{38C}-\text{H})$
1 350	1 339	1 335	1 322	1 339	$\nu(\text{C}=\text{OH}) \nu(\text{C}=\text{C}) \rho(\text{O}-\text{H}) \rho(\text{C}-\text{H})$
1 257	1 268	1 256	1 268	1 258	$\nu(\text{27C}=\text{32C} \quad \text{C}=\text{OH} \quad \text{32C}-\text{24N}) \rho(\text{O}-\text{H}) \rho(\text{C}-\text{H})_{\text{na}}$
1 230					$\rho(\text{C}-\text{H} \quad \text{O}-\text{H})_{\text{br}_{\text{as}}(\text{na})}$
1 207	1 224, 1 207	1 231	1 224	1 229, 1 208	$\nu(\text{18C}-\text{12N} \quad \text{43C}-\text{11N} \quad \text{C}=\text{OH})$
1 174	1 172	1 179	1 189	1 182	$\nu(\text{18C}-\text{12N} \quad \text{43C}-\text{11N}) \rho(\text{C}-\text{H})_{\text{ph}} \rho(\text{O}-\text{H}) \text{br}_{\text{as}}(\text{ph})$
1 147	1 154				$\rho(\text{C}-\text{H})_{\text{na1}} \text{br}_{\text{as}}(\text{na})$
1 132	1 137	1 133		1 134	$\rho(\text{C}-\text{H})_{\text{na}} \rho(\text{O}-\text{H})$
	1 111	1 102	1 112		$\nu(\text{C}-\text{N}) \rho(\text{C}-\text{H})_{\text{ph1}} \text{br}_{\text{s}}(\text{ph1})$
1 068	1 075		1 075		$\text{br}_{\text{as}}(\text{na}) \rho(\text{C}-\text{H}) \nu(\text{32C}-\text{24N})$
985	996	984	987	999	$\text{br}_{\text{s}}(\text{na}) \rho(\text{O}-\text{H}) \omega(\text{16C}-\text{H} \quad \text{17C}-\text{H}) \omega(\text{C}-\text{H})_{\text{na1}}$
837	855				$\text{br}(\text{na}) \omega(\text{C}-\text{H})_{\text{ph1}}$
721	715				$\text{br}(\text{na}+\text{ph})$
622	619				$\tau(\text{C}=\text{C})_{\text{ph1}} \text{br}_{\text{s}}(\text{na}+\text{ph}2)$
521	539				$\omega(\text{O}-\text{H}) \omega(\text{C}-\text{H})$
491	487				$\text{br}(\text{na}2+\text{ph})$

$\nu$ : Stretch;  $\delta$ : Deformation vibration;  $\omega$ : Out-of-plane rocking;  $\rho$ : In-plane rocking;  $\tau$ : Torsion vibration;  $\sigma$ : Scissoring; br: Ring breath; s: Symmetric; as: Antisymmetric; na: Naphthalene ring; ph: benzene ring(the same below)

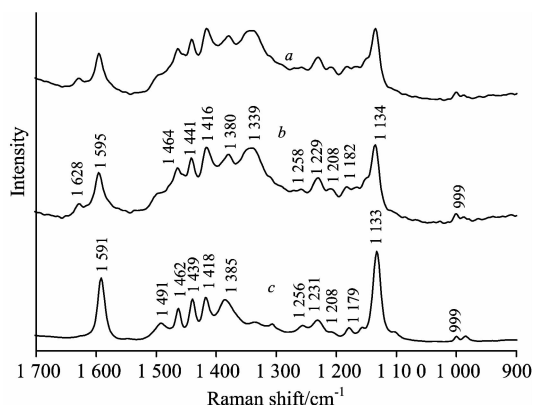


Fig. 4 a SERS of sudan red III in  $\text{CHCl}_3$ , b SERS of pure sudan red III, c NRS of sudan red III in solid state

## 2.4 苏丹IV的红外、拉曼与理论计算结果的比较

图 5 表示苏丹红 IV 的理论计算和实验测定的 IR 和 NRS。DFT-IR 和 DFT-NRS 在 3 000  $\text{cm}^{-1}$  频率以上的峰比较明显, 主要是 N—H 和 O—H 伸缩振动, 并且峰形尖锐; 而实测 IR 和 NRS 在此位置只有 3 442  $\text{cm}^{-1}$  处的宽频峰, 仅是 22N—H 的伸缩振动。苏丹红 IV 与苏丹红 III 的区别是 42 $\text{CH}_3$  和 47 $\text{CH}_3$ , 所以重点讨论其振动模式。DFT-IR 和 DFT-NRS 在 3030  $\text{cm}^{-1}$  是 42 $\text{CH}_3$  非对称伸缩振动, 2 925  $\text{cm}^{-1}$  是 42 $\text{CH}_3$  对称伸缩振动; 1 449  $\text{cm}^{-1}$  (IR); 1 546, 1 475 和 1 440  $\text{cm}^{-1}$  (DFT-IR); 1 563, 1 528 和 1 440  $\text{cm}^{-1}$  (DFT-NR); 1 462 和 1 439  $\text{cm}^{-1}$  (NRS) 是  $\text{CH}_3$  非对称变形振动; 1 408  $\text{cm}^{-1}$  (IR); 1 361 和 1 300  $\text{cm}^{-1}$  (DFT-IR); 1 416  $\text{cm}^{-1}$  (NRS) 和 1 405, 1 361, 1 308  $\text{cm}^{-1}$  (DFT-NRS) 是  $\text{CH}_3$  对称变形振动。新形成的 C=N 伸缩振动在 1 506

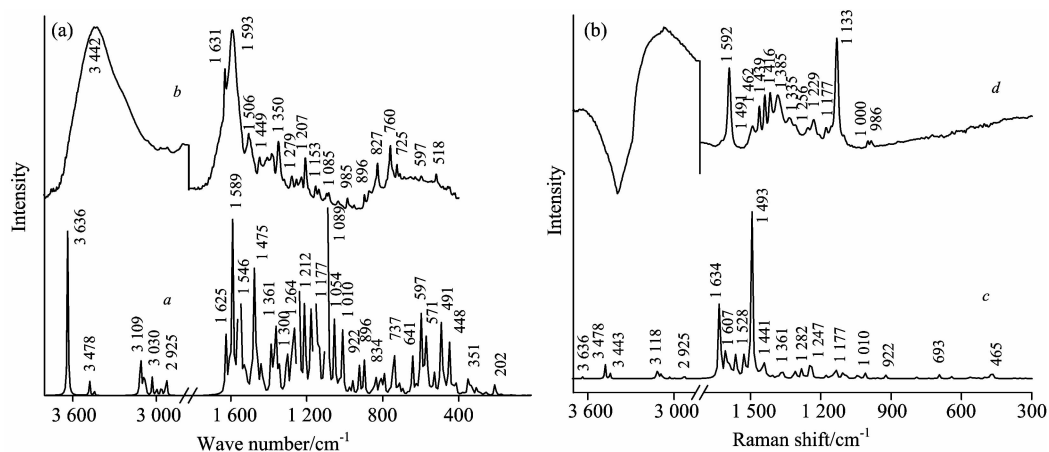


Fig. 5 *a* DFT-IR, *b* IR, *c* DFT-NRS and *d* NRS of sudan red IV

Table 2 Theoretical and experimental vibrational frequencies ( $\text{cm}^{-1}$ ) and assignments of sudan red IV

IR	DFT-IR	NRS	DFT-NRS	SERS	Assignments
	3 636		3 636		$\nu(\text{O}-\text{H})$
3 442	3 478		3 478, 3 443		$\nu(10\text{N}-\text{H}) \nu(22\text{N}-\text{H})$
	3 030		3 030		$\nu_{\text{as}}(42\text{CH}_3)$
	2 925		2 925		$\nu_{\text{s}}(42\text{CH}_3)$
1 631	1 625		1 634		$\nu(12\text{C}=\text{13C} \quad 15\text{C}=\text{16C})$
1 593	1 589	1 592	1 607	1 599, 1 580	$\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{na+ph2}} \rho(\text{O}-\text{H} \quad \text{N}-\text{H})$
1 506	1 546		1 563	1 551	$\nu(12\text{C}=\text{13C} \quad 15\text{C}=\text{16C} \quad 16\text{C}-\text{17C}) \rho(\text{N}-\text{H}) \delta_{\text{as}}(47\text{CH}_3) \nu(17\text{C}=\text{11N})$
1 449	1 475	1 491	1 493	1 489	$\rho(\text{N}-\text{H}) \nu(\text{C}=\text{N}) \rho(\text{C}-\text{H})_{\text{ph2}}$
1 440	1 440	1 439	1 440	1 443	$\delta_{\text{as}}(47\text{CH}_3) \rho(22\text{N}-\text{H})$
1 408	1 416	1 416	1 405	1 391	$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3) \rho(\text{N}-\text{H}) \rho(\text{C}-\text{H})_{\text{ph1}} \nu_{\text{s}}(16\text{C}-\text{17C}=\text{12C} \quad 13\text{C}-\text{14C}-\text{15C})$
1 384	1 387	1 385			$\rho(\text{C}-\text{H})_{\text{na}} \rho(\text{O}-\text{H})$
	1 361		1 361		$\delta_{\text{s}}(47\text{CH}_3) \rho(22\text{N}-\text{H}) \rho(16\text{C}-\text{H}) \rho(\text{C}-\text{H})_{\text{na}} \nu(\text{C}=\text{C})_{\text{na}}$
1 350	1 343	1 335		1 339	$\rho(\text{O}-\text{H}) \nu(\text{C}=\text{C})_{\text{na}} \rho(22\text{N}-\text{H})$
	1 300		1 308		$\delta_{\text{s}}(42\text{CH}_3) \nu(13\text{C}-\text{14C} \quad 16\text{C}-\text{17C}) \rho(1\text{C}-\text{H} \quad 2\text{C}-\text{H} \quad 12\text{C}-\text{H} \quad 13\text{C}-\text{H})$
1 279	1 264		1 282	1 279	$\rho(\text{C}-\text{H})_{\text{ph2}} \sigma(42\text{CH}_3) \nu(41\text{C}-\text{10N})$
1 254	1 247	1 256	1 247	1 259	$\text{br}(\text{ph2}) \nu(41\text{C}-\text{10N} \quad 13\text{C}-\text{14C}) \nu(4\text{C}-\text{H} \quad 13\text{C}-\text{H} \quad 16\text{C}-\text{H} \quad 10\text{N}-\text{H})$
1 229	1 229	1 229	1 229	1 229	$\rho(\text{C}-\text{H} \quad \text{O}-\text{H}) \nu(\text{C}-\text{O})$
1 207	1 212	1 213	1 212	1 198	$\nu(30\text{C}-\text{22N} \quad \text{C}-\text{O}) \rho(\text{C}-\text{H})_{\text{na}} \rho(\text{O}-\text{H})$
	1 177	1 177	1 177	1 179	$\text{br}_{\text{as}}(\text{ph2}) \nu(3\text{C}-\text{42C} \quad 10\text{N}-\text{11N}) \rho(2\text{C}-\text{H} \quad 5\text{C}-\text{H} \quad 12\text{C}-\text{H} \quad 13\text{C}-\text{H})$
1 153	1 159			1 155	$\rho(\text{C}-\text{H})_{\text{na+ph}} \nu(15\text{C}-\text{47C} \quad 10\text{N}-\text{11N})$
1 136	1 133		1 133		$\text{br}_{\text{as}}(\text{ph1}) \nu(15\text{C}-\text{47C}) \rho(\text{C}-\text{H})_{\text{ph}}$
1 085	1 089		1 089	1 098	$\omega(42\text{C}-\text{H} \quad 47\text{C}-\text{H} \quad 22\text{N}-\text{H}) \nu(21\text{N}-\text{22N}) \rho(\text{C}-\text{H})_{\text{na+ph}}$
	1 054		1 045	1 053	$\omega(22\text{N}-\text{H}) \text{br}_{\text{as}}(\text{na}) \omega(47\text{C}-\text{H}) \nu(\text{O}-\text{H}) \nu(\text{C}-\text{H})_{\text{na}}$
1 035	1 010	1 000	1 010	999	$\omega(47\text{C}-\text{H}) \text{br}_{\text{as}}(\text{ph1})$
985	975	986		986	$\omega(42\text{C}-\text{H}) \text{br}_{\text{as}}(\text{ph2})$
951	957		957		$\text{br}_{\text{as}}(\text{na}) \nu(\text{O}-\text{H}) \omega(12\text{C}-\text{H} \quad 13\text{C}-\text{H})$
870, 896				896	$\text{br}_{\text{as}}(\text{na}) \omega(22\text{N}-\text{H}) \omega(47\text{C}-\text{H})$
827	834		834		$\omega(\text{C}-\text{H})_{\text{ph1}}$
	808, 790		790		$\text{br}_{\text{s}}(\text{na+ph}) \nu(\text{C}-\text{CH}_3) \tau(\text{C}-\text{H})_{\text{na}}$
725	737		737		$\omega(\text{C}-\text{H})_{\text{na1+na2}}$
	641		641		$\text{br}_{\text{s}}(\text{na}) \omega(22\text{N}-\text{H})$
	571		562		$\omega(\text{C}-\text{H})_{\text{ph1}} \omega(\text{N}-\text{H} \quad \text{O}-\text{H})$
518	527		527		$\tau(\text{C}-\text{H})_{\text{na}} \text{br}(\text{ph1}) \omega(22\text{N}-\text{H} \quad \text{O}-\text{H})$
	491		500		$\omega(22\text{N}-\text{H} \quad \text{O}-\text{H}) \omega(\text{C}-\text{H})_{\text{na}}$
454	448		465		$\rho(\text{C}-\text{CH}_3) \omega(\text{C}-\text{H})_{\text{na}}$

$\text{cm}^{-1}$  (IR);  $1\ 546\ \text{cm}^{-1}$  (DFT-NR);  $1\ 491\ \text{cm}^{-1}$  (NRS) 和  $1\ 563$ ,  $1\ 528$ ,  $1\ 493\ \text{cm}^{-1}$  (DFT-NR); C—C 的伸缩振动在  $1\ 408$ ,  $1\ 254$ ,  $1\ 153$  和  $1\ 136\ \text{cm}^{-1}$  (IR);  $1\ 300$ ,  $1\ 247$ ,  $1\ 177$  和  $1\ 159\ \text{cm}^{-1}$  (DFT-NR);  $1\ 416$ ,  $1\ 256$ ,  $1\ 177$  和  $1\ 133\ \text{cm}^{-1}$  (NRS);  $1\ 405$ ,  $1\ 308$ ,  $1\ 247$ ,  $1\ 177$  和  $1\ 133\ \text{cm}^{-1}$  (DFT-NR), 振动峰归属列于表 2。

与苏丹红 III 的 SERS 处理方法一样, 得到苏丹红 IV 的 SERS。将图 6(a)与(b)相比, 两者的峰非常的相似, 并且纯苏丹红 IV 的 SERS 表现出更好的表面选择增强, 比如在

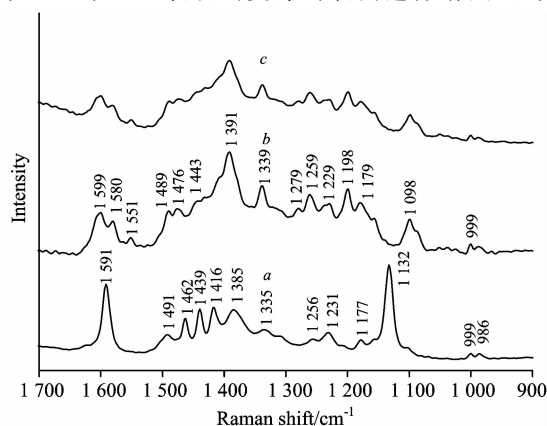


Fig. 6 a NRS of sudan red IV in solid state, b SERS of pure sudan red IV, c SERS of sudan red IV in  $\text{CHCl}_3$

$1\ 339$  和  $1\ 177\ \text{cm}^{-1}$  之间, SERS 中有很多的中强尖锐峰, 主要是 C—N 伸缩振动和  $\text{CH}_3$  剪式振动。SERS 最强峰在  $1\ 391\ \text{cm}^{-1}$ , 是  $\text{CH}_3$  对称变形振动、N—H 与苯环 1 中的 C—H 摇摆振动和  $16\text{C}—17\text{C}—12\text{C}$ ,  $13\text{C}—14\text{C}—15\text{C}$  对称伸缩振动引起。

比较苏丹红 III 和苏丹红 IV 的 IR, DFT-IR 和 NRS, DFT-NRS 会发现有很小的差异, 而出现的部分误差主要是由于计算模拟的物质是气态单分子形式, 而实际测定的物质是固态多分子形式, 存在分子间的作用力; 其次在实际测定中谱峰振幅太小不易表现出来; 第三是由于实测的数据是多次测定的平均值, 就会产生随机误差。

### 3 结 论

通过 DFT 计算苏丹红 III、IV 的能量最低点及 IR 和 Raman 光谱, 通过 Gaussview5.0 得到最优结构, 并且与实验测定的光谱进行了对比, 两者光谱图基本一致; 并将振动峰进行了归属。通过 Cu-Ag 复合纳米作为基底对苏丹红 III 和 IV 的  $\text{CHCl}_3$  溶液进行 SERS 测定, 得到的谱峰非常明显, 而且与固体苏丹红的 NRS 也很接近, 得到了苏丹红 III 和苏丹红 IV 的最优化结构, 促进了对苏丹红染料结构的进一步认识, 同时实现了对苏丹红 III 和 IV 的有机溶液的快速测定, 这将对今后偶氮染料的快速测定和食品安全检测提供一定的帮助。

### References

- [1] Xu H, Heinze T M, Paine D D, et al. *Anaerobe*, 2010, 16(2): 114.
- [2] Stiborova M, Martinek V, Rydlova H, et al. *Cancer Res.*, 2002, 62(20): 5678.
- [3] Pinheiro H M, Touraud E, Thomas O. *Dyes Pigm.*, 2004, 61(2): 121.
- [4] Ahlstrom L H, Eskilsson C S, Bjorklun E. *Trends Anal.*, 2005, 24(1): 49.
- [5] Moskovits M, Tay L L, Yang J, et al. *Opt. Prop. Nanost. Ran. Med.*, 2002, 82: 215.
- [6] Kneipp K, Kneipp H, Tzkan I, et al. *Opt. Prop. Nanost. Ran. Med.*, 2002, 82: 227.
- [7] Roggo Y, Degardin K, Margot P. *Talanta*, 2010, 81(3): 988.
- [8] Podstawka E, Kudelski A, Kafarski P, et al. *Surface Science*, 2007, 601: 4586.
- [9] Peng C Y, Song Y H, Wei G, et al. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2008, 317(1): 183.
- [10] Fan C, Hu Z, Riley L K, et al. *Journal of Food Science*, 2010, 75(5): M302.
- [11] Krishnakumar V, Keresztury G, Sundius T, et al. *Journal of Molecular Structure*, 2004, 702: 9.
- [12] Chandra S, Saleem H, Sundaraganesan N, et al. *Spectrochimica Acta Part A*, 2009, 74: 704.
- [13] Sundaraganesan N, Ilakiamani S, Joshua B D. *Spectrochimica Acta Part A*, 2007, 67: 287.
- [14] Zhang L S, Zhang P X, Fang Y. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2007, 311: 502.
- [15] Zhou X F, Fang Y, Zhang P X. *Spectrochimica Acta Part A*, 2007, 67: 122.
- [16] Kunov Kruse A J, Kristensen S B, Liu C, et al. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2011, 42: 1470.
- [17] Sun X Z, Lin L H, Li Z G, et al. *Materials Letters*, 2009, 63: 2306.
- [18] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. *Gaussian, Inc.*, Wallingford CT, 2009.
- [19] Fairchild S Z, Bradshaw C F, Su W S, et al. *Appl. Spectrosc.*, 2009, 63: 733.
- [20] Govindarajan M, Ganasan K, Periandy S, et al. *Spectrochimica Acta Part A*, 2011, 79: 646.
- [21] Huang L, Tang F, Shen J, et al. *Vibrational Spectroscopy*, 2001, 26: 15.

## IR, Raman and DFT Studies of Sudan Red III and IV

DOU Wen-hu<sup>1,2</sup>, HE Qiang<sup>1\*</sup>, ZHOU Guang-ming<sup>2</sup>, KANG Qian-qian<sup>2</sup>, YANG Yuan-gao<sup>2</sup>, CHEN Jun<sup>2</sup>

1. Key Laboratory of Three Gorges Reservoir Region's Eco-Environment, Ministry of Education, Chongqing University, Chongqing 400045, China
2. Key Laboratory on Luminescence and Real-Time Analysis, Ministry of Education, School of Chemistry and Chemical Engineering, Southwest University, Chongqing 400715, China

**Abstract** Infrared spectroscopy (IR) and normal Raman spectroscopy (NRS) of Sudan red(III) and Sudan red(IV), and surface-enhanced Raman spectroscopy(SERS) of them on Cu—Ag nanocomposite material were reported in the present paper. The density functional theory (DFT) calculation was applied to calculate IR and NRS on a B3LYP/6—311+G (d,p) level, and the theoretically calculated spectra were carefully compared with the obtained experimental spectra. The vibrational peaks were assigned by the software of Gauss view 5.0. Rapid identification of Sudan red was realized, which provided profitable basis for characteristics and quick test of Sudan dyes, and reliable detection method of food security.

**Keywords** SERS; IR; Nanocomposite material; DFT; Sudan red III; Sudan red IV

\* Corresponding author

(Received May 18, 2012; accepted Sep. 10, 2012)

### 《色谱》2013 年征订启事

国内统一连续出版物号 CN 21-1185/O6  
国际标准连续出版物号 ISSN 1000-8713  
国外发行代号 DK21010

邮发代号 8-43  
广告经营许可证号 2012003  
CODEN 编码 SEPUER

《色谱》是中国唯一的色谱专业期刊，主要报道色谱学科的基础性研究成果，色谱及其交叉学科的重要应用科研成果及最新研究进展。适于科研院所及分析测试领域等从事色谱基础和应用技术研究的科研人员、色谱及其相关学科的硕士及博士研究生、色谱器件及仪器的开发人员阅读。

《色谱》已被美国《医学索引》(Medline)、美国《化学文摘》(CA)、美国《剑桥科学文摘》(CSA)、俄罗斯《文摘杂志》(AJ)、波兰《哥白尼索引》(IC)、《日本科学技术文献数据库》(JICST)和英国皇家化学学会系列数据库中的《分析化学文摘》(AA)、《工业化学灾害》(CHI)、《质谱学通报(增补)》(MSB-S)等收录。连续多年入选 CA 千刊表。《色谱》在国内也具有较高的影响力。入选百种中国杰出学术期刊，是中国科学院优秀期刊、中国科协优秀期刊、中国科技核心期刊、中国科技精品期刊、中文核心期刊、中国科协精品科技期刊工程项目入选期刊。

《色谱》近几年在中国科学技术信息研究所的影响因子等评价指标一直名列化学学科期刊前茅。2011 年公布的影响因子为 1.926，名列全国 35 种化学类核心期刊第一名，在全国 1998 种科技核心期刊中名列第九。

《色谱》每月 28 日出版。单价 15 元，全年 180 元。请在全国各地邮局订阅，邮发代号 8-43；也可直接与《色谱》编辑部联系订购，联系人：卫晓鸾。

网址：www.chrom-China.com；地址：大连市中山路 457 号；电话：(0411)84379021；E-mail：sepu@dicp.ac.cn