

双酚 A 拉曼光谱的密度泛函理论计算及表面增强拉曼光谱研究

汪仕韬¹, 陆惠宗², 马 宁², 鲍 洋¹, 汪何雅¹, 刘志刚³, 姚卫蓉^{1*}

1. 江南大学食品学院, 江苏 无锡 214122
2. 欧普图斯(苏州)光学纳米科技有限公司, 江苏 苏州 215125
3. 江南大学机械工程学院, 江苏 无锡 214122

摘 要 以密度泛函理论(DFT), RB3LYP/6-311G(d)方法计算得到的双酚 A(BPA)分子振动光谱为依据, 对 BPA 分子常规拉曼光谱进行了详细的指认, 对其振动模式进行了归属。研究了 BPA 在金胶体系中的表面增强拉曼光谱, 对其吸附方式进行了分析: BPA 分子在酸性 pH 下, 分子以 $-\text{CO}^-$ 吸附到金溶胶上, $-\text{OH}$ 键的振动消失, 苯环以直立方式垂直于金胶上。

关键词 双酚 A; 密度泛函理论; 表面增强拉曼光谱; 吸附

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2011)04-1006-04

引 言

双酚 A(BPA)是聚碳酸酯类(PC)食品包装材料的单体成分, 很多婴儿奶瓶和饮用水桶均以 PC 材质制成。BPA 在食品供应链中会迁移进入食品造成人体生殖系统的危害, 尤其是婴幼儿。加拿大已正式将 BPA 列为危险物质, 并宣布禁止进口和销售有 BPA 成分的 PC 婴儿奶瓶。目前 BPA 测定的方法有 GC-MS^[1], HPLC, HPLC-MS/MS^[2-4]以及高分辨色谱-高分辨质谱法(HRGC LC-HRMS)^[5]等, 快速检测方法中主要为 ELISA 方法^[6], 尚未有基于拉曼光谱的快速检测方法, 而且也未见有关 BPA 拉曼光谱的研究报道。

拉曼光谱是一种散射光谱, 它的产生基于光与分子的非弹性碰撞, 广泛用于物质分子结构的研究。普通拉曼散射光谱信号较弱, 而表面增强拉曼光谱(SERS)具有极高的表面检测灵敏度, 在粗糙电极表面可达 10^6 增强, 在某些特定尺寸的溶胶表面增强因子甚至可达 $10^{14} \sim 10^{15}$, 因而被广泛研究^[7]。

近年来, 量子化学中的密度泛函理论(DFT)在分子的拉曼与红外振动光谱上得到了广泛的应用研究, 在大量的实验结果对比中显示了它的可信性^[8, 9]。本文首次采用密度泛函 RB3LYP/6-311G(d)对 BPA 分子进行拉曼光谱的理论计算, 与实际检测结果对比, 二者具有很好的匹配性, 并对其振动

模式进行了归属分析。以金胶为基底, 对 BPA 分子进行了表面增强研究, 为 BPA 的快速分析检测提供了研究基础。

1 材料与方 法

1.1 实验材料与设备

便携式拉曼检测仪 RamTracer[®]-200-HS (OptoTrace Technologies Co. Ltd.), 激发光源: 785 nm, 光谱扫描范围: $100 \sim 3\ 300\ \text{cm}^{-1}$, 分辨率 $2\ \text{cm}^{-1}$ 。K₂Cr₂O₇·2H₂O(99%, 美国 Alfa)、双酚 A(>97%, New Jersey, USA), 其他试剂均为分析纯, 实验用水为超纯水。

1.2 理论计算方法

密度泛函理论(DFT)能直观地反映分子振动的信息, 是量子化学从头计算的最常用方法^[10]。本文采用 G03W 量子化学软件包理论计算 BPA 拉曼光谱, 分子构型通过 Gaussview5.0 构造, 选择 RB3LYP/6-311G(d)方法计算, 关键字为 opt=(gdiis, tight) freq=raman。

1.3 金胶的制备

精确称取 KAuCl₄ 65 mg, 用超纯水定容至 100 mL, 搅拌煮沸, 加 5 mL 1%柠檬酸钠水溶液, 继续搅拌 25 min。室温冷至常温, 定容至原来体积。将该胶体与水按 1:1 比例混合得到金胶溶液^[11]。

1.4 BPA 的表面增强研究

收稿日期: 2010-07-22, 修订日期: 2010-11-01

基金项目: 国家“十一五”科技支撑计划重点项目(2009BADB9B04), 中央高校基本科研业务费专项资金(JUSRP30908, JUSRP31005, JUSRP21124, JUSRP31106)资助

作者简介: 汪仕韬, 1986年生, 江南大学食品学院研究生 e-mail: thwst129@163.com

* 通讯联系人 e-mail: yaoweirongcn@jiangnan.edu.cn

以甲醇为溶剂, 配置 $5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 BPA 溶液, 与上述金胶按一定比例混合, 用 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HNO}_3$ 溶液调节 pH, 进行激光扫描, 扫描时间为 5 s, 扫描功率为 330 mW, 积分 2 次平均。

2 结果与讨论

2.1 BPA 理论拉曼光谱与实际拉曼光谱比较

计算分析显示, 具有高对称性的 BPA 的 C_{2v} 点群为非稳定结构, 降低对称性 C_2 点群时所得到的结构频率计算无虚频, 为稳定结构, 如图 1 所示。

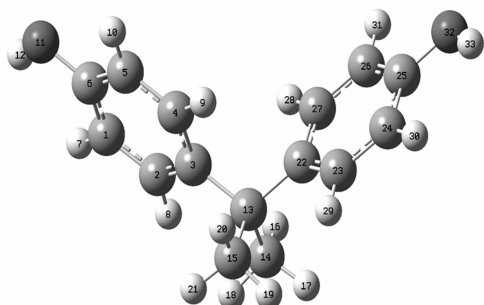


Fig. 1 Molecular structure of BPA

采用上述计算方法得到拉曼光谱, 计算结果用 Gaussview5.0 观察, 并用计算函数和基组组合的修正因子 (0.961 3) 进行修正^[12]。图 2(a) 是实验测得的 BPA 粉末的普通拉曼 (NRS), 图 2(b) 是理论计算获得的 BPA 分子的拉曼光谱 (低于 100 cm^{-1} 的未在图中显示)。通过比较, 并参考文献^[13], 对其拉曼光谱振动模式进行了指认, 如表 1 所示。

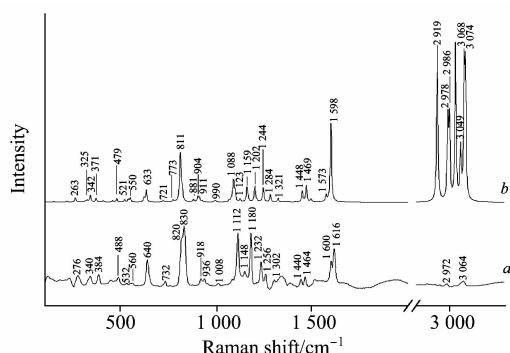


Fig. 2 The comparison of Raman spectrum of BPA

a: Experimental normal Raman spectrum of BPA;

b: Theoretical Raman spectrum of BPA

通过图 2 和表 1 的比较可以看出, 理论计算和实验测得的 BPA 分子的拉曼光谱稍有差别, 但基本一致。理论计算中有些峰位在实测 NRS 中没有出现, 是因为理论计算本身有一定的误差或者是由于 BPA 分子的实测常规拉曼光谱中对应的谱峰振幅太小造成的。从中可以看出, BPA 主要拉曼光谱的归属大多为对位取代苯特有的骨架振动: 640 cm^{-1} 的 6b 骨架振动、 820 cm^{-1} 的 10a 振动、 1180 cm^{-1} 的 9a 振动、 1600 和 1616 cm^{-1} 的 8b 和 8a 振动; 以及 830 cm^{-1} 处对位双

Table 1 Comparison of the theoretical vibration modes and experimental normal Raman spectrum (NRS) of BPA and its assignment

No.	DFT / cm^{-1}	NRS / cm^{-1}	Assignment
1	218		$t(\text{CCC})$; $t(=\text{CCC}=\text{C})$
2	263	270	$t(\text{CCC})$; $t(=\text{CCC}=\text{C})$
3	325		$t(\text{CCC})$
4	342	340	$\gamma(\text{OH})$
5	371	384	$\delta(\text{CCC})$
6	457		$\omega(=\text{CCC}=\text{C})$
7	479	488	$\delta(\text{CCC})$
8	521	532	$\beta_{\text{breathing}}$
9	540		$\gamma(=\text{CH})$
10	550	560	$\gamma(=\text{CH})$
11	621		$\gamma(=\text{CH})$
12	633	640	6b ^[13]
13	721	732	4
14	773		$\gamma(=\text{CH})$
15		820	10a
16	811	830	$\beta_{\text{breathing}}\omega(\text{HC}_4\text{C}_5\text{H})$; $\omega(\text{HC}_{26}\text{C}_{27}\text{H})$
17	814		$\omega(\text{HC}_4\text{C}_5\text{H})$; $\omega(\text{HC}_{26}\text{C}_{27}\text{H})$
18	904	918	ν_{ring} ; $\nu_s(\text{CCC})$
19	911	936	$\nu_{\text{as}}(\text{CCC})$
20	925		$\gamma(=\text{C}-\text{H})$
21	990	1 008	18a
22	1 067		ν_{ring} ; $\nu_{\text{as}}(=\text{CCC}=\text{C})$
23	1 088	1 112	$\nu(=\text{C}-\text{C})$; $\beta(=\text{CH})$
24	1 097		18b
25	1 123	1 148	$\nu_{\text{as}}(\text{CCC})$; $\beta(=\text{CH})$
26	1 159	1 180	9a; $\rho(\text{OH})$; $\beta(=\text{CH})$
27	1 202		$\nu(=\text{C}-\text{C})$
28	1 244	1 232	$\nu(\text{C}-\text{O})$
29	1 284	1 256	3
30	1 321	1 302	ν_{ring} ; $\rho(\text{OH})$
32	1 376		$\delta_s(\text{CH}_3)$
32	1 448	1 440	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
33	1 469	1 464	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
34	1 494		19a
35	1 573	1 600	8b
36	1 598	1 616	8a
37	2 919		$\nu_s(\text{CH}_3)$
38	2 978	2 972	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
39	2 986		$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
40	3 068	3 064	$\nu(\text{C}_5\text{H})$
41	3 075		$\nu(\text{C}_2\text{H})$
42	3 644		$\nu(\text{OH})$

ν : Stretching; δ : Scissoring; β : Bending in-plane; γ : Bending out-of-plane; ω : Wagging; ρ : Rocking; t : Twisting; s : Symmetric; as : Asymmetric

取代的特有苯环呼吸振动和 1112 cm^{-1} 处的 $=\text{C}-\text{C}$ 伸缩振动。

2.2 BPA 表面增强拉曼光谱研究

由于 BPA 几乎不溶于水, 因此本研究中采用分子结构

较简单、极性适中的甲醇为溶剂。BPA 溶液直接与金溶胶混合后并无增强作用,需加入一定的稀酸调节 pH,此时体系颜色由酒红色变为褐色,说明有凝聚现象产生。它直接影响体系的等离子共振条件,引起物理增强。同时,在胶粒的凝聚过程中化学吸附也在加强,因而分子-金属振动带随之增强。

如图 3 所示,甲醇为溶剂时,不可避免还是会产生一些干扰,比较明显的是 $1\ 524\ \text{cm}^{-1}$ 处有个强峰,在 $2\ 000\ \text{cm}^{-1}$ 以后,由于 BPA 在其范围内峰谱不明显,因此干扰影响不大。图 3b 中 BPA 的 SERS 谱中 $638, 826, 1\ 100, 1\ 176$ 和 $1\ 586\ \text{cm}^{-1}$ 处的较强的增强峰,分别对应于 BPA 普通拉曼中的 $640, 830, 1\ 112, 1\ 180$ 和 $1\ 616\ \text{cm}^{-1}$ 处的峰,它们均为苯

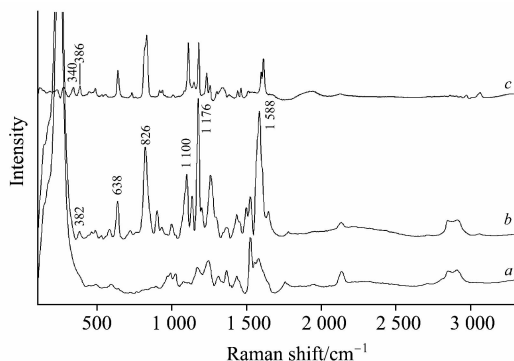


Fig. 3 The SERS spectrum of BPA

a: SERS of methanol; b: SERS of $5 \times 10^{-3}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ BPA in methanol solution; c: Normal Raman spectrum of BPA powder

环的骨架振动,说明苯环骨架的振动信号均得到了增强。其中 $1\ 176\ \text{cm}^{-1}$ 处苯环骨架振动 $9a$ 增幅最大,信号最强。

根据表面选择原则,当吸附分子的某种简正振动模式涉及到分子极化率垂直于表面分量的变化,则该振动模式在入射光的作用下得到加强。图 3b 中的 BPA 的苯环伸缩振动峰和弯曲振动峰均有明显增强,说明在 BPA 甲醇溶液中苯环是垂直于金溶胶表面的方式吸附的。

根据化学增强理论,胶粒对分子的吸附属于化学吸附,并以电荷转移机制产生增强效应。在 BPA 分子结构中,带负电荷的 $=\text{CO}^-$ 是吸附的主体,图 3a 和 b 中, $242\ \text{cm}^{-1}$ 处有强吸收,是样品分子与基底表面相互作用形成 $\text{Au}-\text{O}$ 的伸缩振动峰 $\nu(\text{Au}-\text{O})^{[14]}$,图 3b 中 $340\ \text{cm}^{-1}$ 处 $\gamma(\text{OH})$ 消失,使得 $=\text{CO}^-$ 通过与金溶胶表面化学吸附作用而增强 BPA 信号。

因此,可以推断 BPA 分子在酸性条件下,分子以 $=\text{CO}^-$ 吸附到金溶胶上, $-\text{OH}$ 键的振动消失,苯环以直立方式垂直于金胶表面,苯环的骨架振动得到增强。

3 结 论

本文通过密度泛函理论(DFT)推导出 BPA 分子的理论拉曼光谱,通过与实际测得普通拉曼光谱比较,发现具有很好的匹配性;并对计算所得的振动频率进行了简正坐标分析,进行了全面的归属指认。以金胶为基底,研究 BPA 甲醇溶液的表面增强拉曼光谱,对其吸附方式进行了推断分析。为 BPA 的快速分析检测提供了理论基础。

References

- [1] Gomez M J, Mezcuca M, Martinez M J. *Int. J. Environ. An. CH*, 2006, 86(2): 3.
- [2] Sambe H, Hoshina K, Hosoya K. *J. Chromatogr. A*, 2006, 1134, 16(1-2): 16.
- [3] Ou J J, Hu L H, Hu L G. *Talanta*, 2006, 69(4): 1001.
- [4] Beck I C, Bruhn R, Gandrass J. *Chromatogr. A*, 2005, 1090(1-2): 98.
- [5] Perrin F X, Nguyen T M H, Tran T M L. *Polymer Testing*, 2006, 25(7): 912.
- [6] Kim A, Li C R, Jim C F. *Jin Chemosphere*, 2007, 68(7): 1204.
- [7] Nie S, Emory S R. *Science*, 1997, 275: 1102.
- [8] Shang Z G, Ting D N, Wong Y T. *J. Mol. Struct.*, 2007, 826: 64.
- [9] Jia T J, Li P W, Shang Z G. *J. Mol. Struct.*, 2008, 873(1-3): 1.
- [10] Lee C, Yang W, Parr R G. *Phys. Rev. B*, 1988, 37(2): 785.
- [11] Kwon J S, Jeon H B, Yang S I. *Chem. Phys. Letters*, 2008, 467: 136.
- [12] Scott A P, Radom L. *J. Phys. Chem.*, 1996, 100: 16502.
- [13] Dollish F R, Fateley W G, Bentley F F. *Characteristic Raman Frequency of Organic Compounds(有机化合物的特征拉曼频率)*. Translated by ZHU Zi-ying(朱自莹,译). Beijing: The Chinese Chemistry Society(北京:中国化学会), 1980. 136.
- [14] Niaura G, Gaigalas A K, Vilker V L. *J. Phys. Chem. B*, 1997, 101: 9250.

DFT and Surface-Enhanced Raman Scattering Studies of BPA

WANG Shi-tao¹, LU Hui-zong², MA Ning², BAO Yang¹, WANG He-ya¹, LIU Zhi-gang³, YAO Wei-rong^{1*}

1. School of Food Science & Technology, Jiangnan University, Wuxi 214122, China

2. OptoTrace (Suzhou) Technologies, Inc. Suzhou 215125, China

3. School of Mechanical Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, China

Abstract On the base of the vibration theory, the spectrum of bisphenol A (BPA) molecule was calculated by the density functional theory (DFT) using B3LYP/6-311G(d), and the normal Raman spectrum (NRS) of BPA was assigned in detail. The surface enhanced Raman scattering (SERS) of the BPA molecule was obtained by gold sol enhancement. The adsorption of BPA to gold surface was analyzed; in acidic pH, the molecule was adsorbed on the gold surface by $=CO^-$, the vibration of the band O—H disappeared, and the benzene ring was perpendicular on the surface of gold sol.

Keywords Bisphenol A; Density functional theory; Surface enhanced Raman scattering; Adsorption

(Received Jul. 22, 2010; accepted Nov. 1, 2010)

* Corresponding author